



Etude multi-échelle des phénomènes physico-chimiques aux interfaces gaz – surfaces métalliques

Romain Grenier

► To cite this version:

Romain Grenier. Etude multi-échelle des phénomènes physico-chimiques aux interfaces gaz – surfaces métalliques. Chimie organique. Université Paris-Est, 2015. Français. NNT : 2015PESC1113 . tel-01272239

HAL Id: tel-01272239

<https://theses.hal.science/tel-01272239>

Submitted on 10 Feb 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Université Paris-Est Marne-la-Vallée
École doctorale ED 531 Sciences, ingénierie et environnement

THÈSE
pour obtenir le grade de
Docteur
de L'Université Paris-Est Marne-la-Vallée

Chimie

Romain GRENIER

*Etude multi-échelle des phénomènes
physico-chimiques aux interfaces gaz -
surfaces métalliques*

Thèse dirigée par Céline Léonard
au laboratoire Modélisation et Simulation Multi Echelle
UMR 8208

Soutenance prévue le 26 octobre 2015

Composition du jury :

Rapporteurs :	Alexis Markovits	Université Pierre et Marie Curie
	Mathieu Salanne	Université Pierre et Marie Curie
Examineurs :	Irina Graur	Université d'Aix-Marseille
	Quy-Dong To	Université Paris-Est Marne-la-Vallée
Directeur de thèse :	Céline Léonard	Université Paris-Est Marne-la-Vallée

Table des matières

1	Introduction	7
I	Potentels d'interaction	11
2	Physisorption	13
2.1	Interactions van der Waals	13
2.2	Dispersion entre deux atomes	14
2.3	Dispersion entre un atome et une surface	15
3	Méthodes de Chimie Quantique	19
3.1	La méthode Hatree-Fock	19
3.1.1	Équation de Schrödinger indépendante du temps	19
3.1.2	Déterminant de Slater	20
3.1.3	Méthode du champ auto-cohérent	23
3.2	Les méthodes des clusters couplés	24
3.2.1	Généralités	24
3.2.2	La méthode CCSD(T)	27
3.2.3	Corrections supplémentaires	27
3.2.4	Erreur de superposition des bases	27
3.2.5	Extrapolation de la base complète	28
3.3	Théorie de la fonctionnelle de la densité	29
3.3.1	LDA	30
3.3.2	GGA	31
3.4	Fonctionnelles de la DFT	32
3.4.1	PBE	32
3.4.2	PBE-D	32
3.4.3	vdW-DF	33
3.4.4	d1DF+ D_{as}	34
3.5	SAPT	35
4	Calculs électroniques dans les solides	37
4.1	Structure électronique des solides	37
4.2	Propriété électronique des solides	39
4.3	VASP	40
4.3.1	Base d'ondes planes PAW	40
4.3.2	Smearing	40

4.3.3	Algorithme général	41
4.3.4	Choix des paramètres d'intégration	42
5	Applications à la molécule diatomique ArAu	45
5.1	La méthode des clusters couplés appliquée à la diatomique ArAu . . .	45
5.2	DFT périodique appliquée à la diatomique ArAu	46
6	Interaction atome surface Ar+Au(111)	51
6.1	Tests préliminaires	51
6.2	Corrugation	54
7	Potentiels de paire Ar-Au	59
7.1	Approches périodiques	59
7.2	Approches à l'aide d'un cluster : la méthode dlDF+D _{as}	61
7.3	Résultats	64
7.4	Reconstruction des potentiels de surface	67
7.5	Conclusion	71
8	He-Au	73
8.1	La diatomique HeAu	73
8.2	He-Au(111)	75
8.3	He+Au ₂	77
8.4	Discussion et conclusion	79
II	Dynamique Moléculaire	81
9	Méthode de dynamique moléculaire	83
9.1	Les régimes d'écoulement	83
9.2	Le coefficient d'accommodation tangentiel (TMAC)	84
9.3	Vitesse de glissement	86
9.4	La dynamique moléculaire	87
9.5	Détermination du TMAC par dynamique moléculaire	89
10	Potentiels du solide	95
10.1	Potentiel Lennard-Jones	96
10.2	Potentiel Quantum Sutton-Chen	97
10.3	Potentiels EAM	98
10.4	Comparaison des potentiels	101
10.5	Surface rugueuse aléatoire	106
11	Résultats et comparaison avec l'expérience	113
11.1	Détermination du TMAC expérimental Ar sur Au	113
11.1.1	Dispositif expérimental	114
11.1.2	Détermination du TMAC à partir des données expérimentales	115
11.1.3	Élaboration et rugosité des micro-conduites rectangulaires d'or	117
11.2	Résultats de Dynamique Moléculaire	119

<i>TABLE DES MATIÈRES</i>	5
12 Conclusion et perspectives	129
Bibliographie	143
A Annexe	155

Chapitre 1

Introduction

De nos jours, l'évolution et l'avancement de la nanotechnologie atteignent un point où elle présente un vrai aspect pratique. Les technologies de production commencent à être capables de former des systèmes fiables rapidement et en grande quantité. Ils peuvent atteindre une démocratisation dans leurs utilisations apportant des facilités dans des tâches automatiques et régulières, permettent une précision supplémentaire ou encore de réduire la proportion d'énergie et de ressources utilisées. Les micro- et nano-systèmes électrodynamiques (MEMS et NEMS) sont en pleine voie de développement et leurs applications actuelles et futures couvrent de larges domaines. Composés principalement de silicium auquel on ajoute des métaux, on les retrouve dans l'électronique, l'informatique, la mécanique, l'optique et la chimie sous la forme de systèmes de type moteurs, accéléromètres, réacteurs, pompes, injecteurs, capteurs, turbines, vannes, valves ou des systèmes de refroidissement. Les impacts économiques et écologiques des MEMS et NEMS sont considérés comme importants dans un futur proche.

La physique s'appliquant à l'échelle des nanotechnologies est différente de celle à taille humaine. En effet alors qu'à l'échelle macroscopique le ratio surface/volume est de l'ordre de l'unité, à l'échelle nanoscopique le ratio passe à près d'un million. Ce large ratio surface/volume permet aux effets de surface de dominer la physique à cette échelle et les phénomènes quantiques commencent à être notables et deviennent donc importants. La description et la compréhension de ces effets physiques à si petite échelle revêtent donc un intérêt essentiel dans la réalisation, la fabrication et l'utilisation des micro/nano systèmes électrodynamiques.

Dans le champ vaste du nanomonde, certains des systèmes utilisent des écoulements de fluides dans les MEMS et NEMS et servent aux transports de particules et de l'énergie. Ces conduites sont utiles pour effectuer des analyses chimiques, les effets de surface et le comportement des molécules avec la conduite jouent donc un grand rôle dans les écoulements. Des pressions trop importantes ou trop faibles, des vitesses d'écoulement pas assez importantes surviennent souvent dans ces systèmes amenant un non fonctionnement ou même parfois l'effet inverse à celui désiré. En effet à cette dimension, dans un écoulement, les particules entrant en collision avec la surface voient leur vitesse affectée par le potentiel d'interaction de la surface sur la particule. Quantifier ce phénomène devient important pour comprendre les nano-écoulements, c'est le rôle du coefficient d'accommodation tangentiel aussi appelé TMAC. Il relie la vitesse à l'interface au potentiel d'interaction gaz/surface. Le coefficient d'accommodation tangentiel dépend donc fortement du système, de la nature du gaz, de la surface et des particules qui composent celle-ci. Il est donc difficile à obtenir et peu de données sont disponibles, si bien que généralement dans la pratique sa valeur est supposée égale à 1.

La relative facilité à utiliser l'or dans des procédés nanotechnologiques grâce à sa ductilité, sa faible oxydation et ses propriétés conductrices en font un matériau très utilisé dans la nanoscience et donc un candidat parfait pour des études expérimentales. Les gaz rares, de par leur abondance et leur inertie chimique, sont souvent utilisés comme gaz réfrigérant et par extension sont donc très utilisés dans les NEMS et MEMS. L'étude de l'interaction entre l'argon et l'or revêt donc un intérêt particulier. Pourtant dans la littérature, il existe très peu de documents en rapport avec l'interaction d'un atome d'argon avec une surface d'or. Les articles de A. Chizmechya et E. Zaremba datant de 1989 et 1991 donnent des potentiels théoriques déterminés à partir de la méthode Hartree-Fock [1, 2]. Tandis que l'énergie potentielle théorique de la diatomique Ar-Au a été observée pour différents états [3]. Expérimentalement le spectre de la diatomique a été étudié [4], ainsi que le spectre de ArAu^- [5]. Nous allons donc nous intéresser au coefficient d'accommodation tangentiel théorique entre un gaz d'argon et une surface d'or coupée suivant les plans de Miller (111), (100)(dites surface "lisse") et une surface rugueuse aléatoire.

L'objectif est donc de déterminer le coefficient d'accommodation tangentiel de l'argon sur la surface d'or par dynamique moléculaire en simulant de nombreuses collisions de l'argon sur la surface d'or. Cependant il n'existe pas dans la littérature scientifique de potentiels de paire pour déterminer les forces entre un atome d'or de la surface et l'atome d'argon. Nous avons donc mis en place une approche de modélisation multi-physiques et multi-échelle pour déterminer le TMAC de l'argon sur l'or. Cette méthode, de par son approche, doit être utilisable pour d'autres couples de gaz rares et surfaces métalliques. L'idée est d'obtenir les potentiels d'interaction argon et atomes d'or de la surface par des méthodes de mécanique quantique. Dans ce but deux approches, de calculs théoriques basés sur la DFT comportant des effets à longues distances et donnant des résultats comparables, ont été utilisées pour déterminer le potentiel d'interaction de l'argon avec une surface d'or. La première est liée à la description périodique de la surface d'or par un modèle basé sur la description des électrons par des ondes planes alors que la seconde permet de récupérer séparément les parties répulsives et attractives de l'interaction d'un atome d'argon avec un petit cluster d'or. Les potentiels obtenus sont ensuite interpolés et décomposés en somme de potentiels de paire. Les potentiels de paire ainsi obtenus permettent de recomposer le potentiel d'interaction de la surface en sommant les contributions des différents atomes d'or.

Les potentiels de paire sont alors utilisables dans des simulations de dynamique moléculaire pour modéliser les forces entre l'atome d'argon et les atomes d'or de la surface. Le code utilisé pour les simulations a été développé localement au laboratoire par Quy-Dong To et collaborateurs [6] et est basé sur l'utilisation du livre de Rapaport [7]. Ces simulations ont consisté en la projection d'atomes d'argon sur des surfaces d'or. L'analyse statistique des vitesses réfléchies permet de déterminer le coefficient d'accommodation tangentiel. Le coefficients d'accommodation tangentiel a été calculé pour des surfaces d'or orientées suivant les plans de Miller (111) et (100) et également pour des surfaces rugueuses aléatoires. Les surfaces aléatoires rugueuses modélisent de manière plus réaliste les surfaces utilisées en nanotechnologie. Nous avons vérifié l'impact de la température et de l'angle de la collision sur le TMAC.

Ce manuscrit est donc divisé en deux grandes parties. La première concerne l'obtention des potentiels de paire. Les méthodes employées et les théories sur lesquelles elles se basent sont tout d'abord décrites afin d'obtenir le potentiel d'interaction de la surface de l'argon sur une surface d'or. Tout d'abord, le potentiel de la diatomique ArAu est étudié comme un premier pas pour le choix de la fonctionnelle à retenir pour la suite. Puis, l'obtention des potentiels d'interaction globale entre l'argon et une surface d'or sont présentés. Nous présentons sommairement dans cette partie la même procédure appliquée au couple hélium-or pour lequel les travaux sont encore en cours.

Dans la deuxième partie, fort des potentiels de paire calculés dans la partie précédente, le coefficient d'accommodation tangentiel de l'argon sur la surface d'or est étudié. La théorie du glissement et la définition du TMAC sont introduits, suivie des potentiels de surface utilisés dans les simulations de dynamique moléculaires. Enfin nous finissons par présenter les résultats comparés aux valeurs expérimentales.

Première partie

Potentiels d'interaction

Chapitre 2

Physisorption

2.1 Interactions van der Waals

Les forces de van der Waals sont des interactions polaires à longue portée de nature faible entre des systèmes électroniques. Elles sont la somme de trois contributions distinctes :

- La contribution électrostatique de Keesom vient de l'interaction des moments dipolaires de deux systèmes.
- L'induction de Debye provient de l'interaction entre un système polarisé et un système non polaire. Les moments polaires déforment le nuage électronique du système non polaire et provoquent l'apparition d'un dipôle induit dans celui-ci. L'interaction du moment polaire permanent du système polarisé avec le moment dipolaire induit crée la contribution de l'induction.
- La dispersion de London [8] représente l'interaction due aux fluctuations du nuage électronique entre deux systèmes électroniques sans moment dipolaire. Elle constitue donc une des rares forces d'interaction agissant sur les molécules à couches fermées comme les gaz nobles. En effet, cette force ne résulte pas du recouvrement des orbitales moléculaires mais de leurs déformations dues à la corrélation électronique entre deux systèmes ou encore à la fluctuation naturelle du nuage électronique autour de la position d'équilibre. Ces déformations induisent des moments dipolaires instantanés sur les systèmes qui à leur tour vont influencer le nuage électronique en créant de nouveau des moments dipolaires induits.

Ces forces peuvent être interprétées par la théorie des perturbations comme la perturbation du champ électrique extérieur de potentiel V produit par les dipôles sur

le système. De manière générale, la contribution électrostatique est associée à la perturbation à l'ordre 0, l'induction à la perturbation à l'ordre 1 et la dispersion à la perturbation à l'ordre 2 :

$$\begin{aligned} E_0 &= E_0^0 + \lambda E_0^1 + \lambda^2 E_0^2 + \dots \\ E_0^1 &= \langle \psi_0^0 | \hat{V} | \psi_0^0 \rangle = \mu_0 \\ E_0^2 &= \langle \psi_0^0 | \hat{V} | \psi_0^1 \rangle = \sum_{n>0} \frac{|\langle \psi_0^0 | \hat{V} | \psi_n^0 \rangle|^2}{E_0^0 - E_n^0} = -\frac{1}{2}\alpha_0 \end{aligned} \quad (2.1)$$

λ est un facteur de perturbation, μ_0 est le moment dipolaire et α_0 la polarisabilité. α_0 représente la capacité d'un système à être influencé par un moment dipolaire. Les termes d'ordres supérieurs de la polarisabilité sont les ordres de l'hyperpolarisabilités.

2.2 Dispersion entre deux atomes

A longue portée, l'énergie de dispersion domine l'interaction entre deux systèmes. Lorsque les deux systèmes se rapprochent, l'énergie de dispersion rentre en compétition avec l'énergie de répulsion, et le jeu des deux potentiels donne naissance à la géométrie d'équilibre du système. Décrire le potentiel de perturbation est alors important. L'énergie potentielle de la distribution de charge électronique entre deux atomes situés à la distance R avec leurs électrons respectifs i et j situés en r_i et r_j de charge e s'écrit :

$$\hat{V}(\vec{R}) = \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{R} - \vec{r}_i + \vec{r}_j|} \quad (2.2)$$

En développant $|\vec{R} - \vec{r}_i + \vec{r}_j|$ en une somme de Taylor sur les coordonnées cartésiennes, et en négligeant les termes à partir de l'ordre 3, on obtient :

$$\hat{V}(\vec{R}) = \frac{1}{R^3} \sum_{i,j} e^2 (x_i x_j + y_i y_j + 2z_i z_j) \quad (2.3)$$

et donc on obtient \hat{V} sous la forme d'une somme de moments dipolaires :

$$\hat{V}(\vec{R}) = \frac{1}{R^3} \sum_{i,j} (p_{xi} p_{xj} + p_{yi} p_{yj} - 2p_{zi} p_{zj}) \quad (2.4)$$

En réinjectant (2.3) dans les équations (2.1) et en posant $X_1 = \sum_i x_i, \dots$ et $X_n^1 = \langle \psi_0^0 | \frac{eX_1}{R^3} | \psi_n^0 \rangle, \dots$ on obtient :

$$\begin{aligned} E_0^1 &= \langle \psi_0^0 | \frac{e^2(X_1 X_2 + Y_1 Y_2 - 2Z_1 Z_2)}{R^3} | \psi_0^0 \rangle \\ E_0^2 &= \sum_{n,m} \frac{e^4}{R^6} \frac{|X_n^1 X_m^2 + Y_n^1 Y_m^2 - 2Z_n^1 Z_m^2|^2}{E_{0,1}^0 - E_{n,1}^0 + E_{0,2}^0 - E_{n,2}^0} \end{aligned} \quad (2.5)$$

On voit que si la charge est distribuée équitablement et sphériquement sur les atomes alors E_0^1 est nul. L'énergie d'induction est donc nulle en l'absence de moment polaire permanent. En posant $(X^1)^2 = \frac{1}{3}(R^1)^2, \dots$ car les atomes sont sphériques, on peut développer l'énergie au second ordre de perturbation en :

$$E_0^2 = \frac{2e^4}{3R^6} \sum_{m,n} \frac{|R_m^1|^2 |R_n^2|^2}{E_{0,1}^0 - E_{n,1}^0 + E_{0,2}^0 - E_{0,2}^0} \quad (2.6)$$

En identifiant la polarisabilité et l'énergie d'ionisation :

$$\alpha_0 = \frac{2e^2}{3hI} \sum_n |R_n|^2 \quad (2.7)$$

$$I = E_0 - E_n$$

on a finalement :

$$E_0^2 \simeq -\frac{3I_2 I_3}{2(I_1 + I_2) \frac{\alpha_0^1 \alpha_0^2}{R^6}} \simeq -\frac{C_6}{R^6} \quad (2.8)$$

Et en incluant les termes de l'hyperpolarisabilité on obtient :

$$E_{DISP} = \sum_n \frac{C_{2n}}{R^{2n}} = -\frac{C_6}{R^6} - \frac{C_8}{R^8} - \frac{C_{10}}{R^{10}} + \dots \quad (2.9)$$

2.3 Dispersion entre un atome et une surface

Zaremba et Kohn [9, 10] ont défini la physisorption entre un atome et une surface comme la somme d'une contribution de la répulsion de Pauli à courte portée et une contribution des forces de van der Waals en fonction de la distance séparant l'atome et la surface, Z , sur la base du modèle du gaz homogène d'électrons :

$$U(Z) = U_P(Z) + U_{vdW}(Z) \quad (2.10)$$

avec $U_P(Z) = V_0 e^{-\alpha Z}$ la partie répulsive issue du recouvrement des orbitales de l'atome et des bandes d'énergie de la surface et $U_{vdW}(Z)$ la contribution des forces de van der Waals. L'interaction entre un atome de gaz rare et une surface métallique est largement dominée par la dispersion, du fait de la structure électronique en couches fermées des atomes de gaz rares. Nous allons donc nous concentrer sur la contribution du potentiel de dispersion.

Zaremba et Kohn ont déterminé le potentiel $U_{vdW}(Z)$ en appliquant la théorie de la perturbation au second ordre sur l'énergie d'interaction entre un atome neutre

et une surface métallique par un potentiel électrique général V . C'est l'énergie de polarisabilité adatom-surface :

$$E_0^2 = \sum_{n,m} \frac{|\langle \psi_0^a \psi_0^s | \hat{V} | \psi_n^a \psi_m^s \rangle|^2}{E_{0,a}^0 - E_{n,a}^0 + E_{0,s}^0 - E_{n,s}^0} \quad (2.11)$$

Les indices a et s indiquent les fonctions d'onde et les énergies de l'atome et de la surface respectivement. V est le potentiel électrique entre la surface et l'atome :

$$\hat{V} = \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho_s(\vec{r}) \rho_a(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.12)$$

$\rho_s(\vec{r})$ est la densité électronique locale de la surface et $\rho_a(\vec{r}')$ celle de l'atome.

Zaremba et Kohn montrent alors que l'expression de E_0^2 est équivalente à la formule de Lifshitz [11, 12]

$$U_{vdW}(Z) = -\frac{C_3}{(Z - Z_0)^3} + O\left(\frac{1}{Z^5}\right) \quad (2.13)$$

Le potentiel de dispersion fait apparaître un plan miroir situé en Z_0 à partir duquel se trouve réfléchi l'image électrique de l'atome. Ce terme provient de la corrélation entre les électrons de l'atome et de la surface. La position de ce plan est déterminée par les fréquences d'oscillation des bandes de conduction de la surface appelées "plasmon" de l'atome à travers les propriétés diélectriques $\varepsilon(\omega)$ (avec ω la fréquence de plasmon) et de la polarisabilité α du système complet.

$$Z_0 = \frac{\int du \alpha(iu) \frac{\varepsilon(iu)-1}{\varepsilon(iu)+1} \overline{Z}(iu)}{\int du \alpha(iu) \frac{\varepsilon(iu)-1}{\varepsilon(iu)+1}} \quad (2.14)$$

u est une fonction sans interprétation physique provenant d'un changement d'identité. $\overline{Z}(iu)$ est une fonction décrivant l'interaction des propriétés diélectriques des électrons de la bande de conduction avec les électrons 'liés' aux atomes de la surface. Z_0 est en quelque sorte une moyenne de la position du plan miroir. \overline{Z} représente le déplacement du plan miroir lié aux plasmons. La Figure 2.1 présente sommairement l'image miroir.

Le coefficient C_3 prend la forme :

$$C_3 = \frac{1}{4\pi} \int du \alpha(iu) \frac{\varepsilon(iu) - 1}{\varepsilon(iu) + 1} \quad (2.15)$$

Physiquement, cela s'interprète comme si U_{vdW} provient de l'interaction entre l'image de l'atome dans le plan miroir et la structure électronique de l'atome adsorbé. Tang

et Toennies [13] ont amélioré la description du potentiel en ajoutant une fonction d'amortissement f pour régler la divergence de l'équation 2.13 en Z_0 . Finalement le potentiel de dispersion prend la forme :

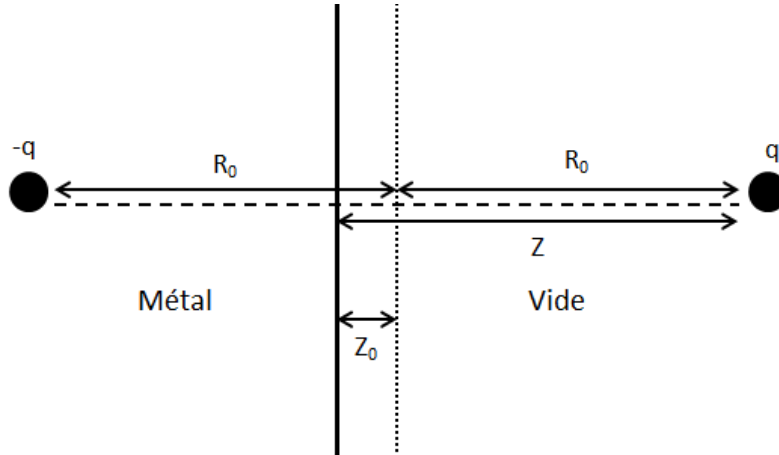
$$U_{vdW}(Z) = -\frac{C_3}{(Z - Z_0)^3} f(Z - Z_0) \quad (2.16)$$

Liebrecht et Cole [14] ont alors démontré un lien entre le potentiel de physisorption (2.13) et le potentiel de dispersion du dimère formé par l'atome physisorbé et un atome de la surface (2.8). Ce lien unit le coefficient C_3 de la physisorption et le C_6 de dispersion du dimère :

$$C_3 \approx \frac{\pi}{6} n_s C_6 \quad (2.17)$$

où n_s est la densité atomique homogène de la surface.

FIGURE 2.1 – Image miroir dans un métal d'une charge q à travers le plan référence situé en Z_0 et R_0 la distance entre le plan référence et q .



La théorie de Zaremba et Kohn ne met pas en évidence le rôle direct de la fonction d'onde et de la densité électronique dans le cadre de la DFT sur la détermination du potentiel. Le développement actuel de la théorie provient de la recherche d'une fonctionnelle de la dispersion en DFT. Elle s'appuie principalement sur l'interaction théorique d'atomes de gaz rares et des plasmons [15, 16] et adapte les fonctionnelles à ces théories. Les plasmons étant la quantification de l'oscillation d'un gaz d'électrons, on associe donc la dynamique de l'image miroir à celle des plasmons. De ce point de vue, il est donc difficile d'associer les plasmons et la DFT, les plasmons étant une fluctuation de la densité électronique et la DFT étant construite sur la densité électronique.

L'objectif de cette thèse étant de déterminer le potentiel de paire modélisant l'interaction d'un atome de gaz rare en interaction avec une surface d'or avec une méthode de chimie quantique, nous nous sommes appuyés sur l'équation (2.17) qui indique que l'on peut décomposer le potentiel global d'interaction avec la surface. La première idée a donc été de calculer l'énergie potentielle de la diatomique ArAu, pour s'en servir de potentiel de paire et choisir la fonctionnelle de la densité adéquate. C'est dans cette optique que les méthodes du chapitre suivant ont été employées.

Chapitre 3

Méthodes de Chimie Quantique

3.1 La méthode Hartree-Fock

3.1.1 Équation de Schrödinger indépendante du temps

La méthode Hartree-Fock (HF) est un moyen de déterminer l'énergie et la fonction d'onde d'un système électronique à N électrons à partir de l'équation de Schrödinger. L'équation de Schrödinger [17] indépendante du temps relie l'opérateur hamiltonien \hat{H} d'un système qui agit sur la fonction d'onde ψ du système pour donner l'énergie E du système. L'énergie est une valeur propre de l'Hamiltonien associée à la fonction d'onde ψ .

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (3.1)$$

L'opérateur Hamiltonien est hermitique. L'énergie totale d'un système est la somme de ses énergies cinétiques et potentielles, l'hamiltonien peut donc être séparé entre ces deux contributions :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (3.2)$$

\hat{T} est l'opérateur d'énergie cinétique et \hat{V} l'opérateur d'énergie potentielle. Ainsi en nous plaçant dans un système moléculaire, l'Hamiltonien est la somme des contributions de l'énergie cinétique des noyaux, de l'interaction électrostatique entre les noyaux, de l'énergie cinétique des électrons, de l'interaction électrostatique entre électrons, de l'interaction électrostatique des noyaux avec les électrons et en l'absence de champ électromagnétique extérieur il s'écrit :

$$\hat{H} = \hat{T}_M + \hat{V}_M + \hat{T}_e + \hat{V}_e + \hat{V}_{Me} \quad (3.3)$$

Pour un système composé de M noyaux atomiques de masse M_A et de charge Z_A et de N électrons, l'Hamiltonien s'écrit donc en unités atomiques :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_A^M \frac{\nabla_A^2}{M_A} + \sum_A^M \sum_{A < B}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} - \frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (3.4)$$

Dans la plupart des cas, l'équation de Schrödinger n'est pas résoluble analytiquement. Dans un premier temps, l'approximation de Born-Oppenheimer est considérée. Du fait de la différence de masse très importante entre le noyau d'un atome et les électrons qui l'entourent, le noyau a une vitesse infiniment inférieure à celle des électrons et est donc considéré comme immobile face à ceux-ci. Cette approximation permet donc de séparer les mouvements des électrons et des noyaux. Pour le mouvement des électrons, l'Hamiltonien est donc :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (3.5)$$

Il peut donc maintenant être appliqué sur la fonction d'onde.

3.1.2 Déterminant de Slater

Dans la méthode Hartree-Fock la fonction d'onde est approximée par un déterminant de Slater :

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_2(x_1) & \cdots & \phi_N(x_1) \\ \phi_1(x_2) & \phi_2(x_2) & \cdots & \phi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(x_N) & \phi_2(x_N) & \cdots & \phi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (3.6)$$

où x_i sont les coordonnées des électrons du système, ϕ_i les orbitales moléculaires également appelées les spin-orbitales avec $\phi_i = \varphi_i(r)\beta_i(w)$. $\varphi_i(r)$ est l'orbitale spatiale moléculaire qui décrit l'espace accessible à un électron, $\beta_i(w)$ la fonction de spin.

De plus de façon générale sous l'approximation de la LCAO (linear combination of the atomic orbitals), il s'agit d'exprimer $\varphi_i(r)$ comme une combinaison linéaire des orbitales atomiques propres aux atomes du système :

$$\varphi_i(r) = \sum_l a_{il} \chi_l(r) \quad (3.7)$$

L'ensemble des orbitales atomiques $\chi_l(r)$ constituent la base atomique du système, elles sont construites sous la forme de sommes de fonctions de type gaussienne GTO

(Gaussian Type Orbital).

Le déterminant de Slater satisfait ainsi à la condition d'antisymétrie lors de l'échange de deux électrons et donc au principe de Pauli, tout en introduisant la corrélation d'échange entre deux électrons de même spin. Cependant les électrons de spin différents ne sont pas corrélés. Du fait de l'utilisation d'un déterminant de Slater, on considère que les mouvements des électrons sont indépendants et qu'un électron ne subit que le champ moyen créé par les noyaux et les $N-1$ électrons. L'Hamiltonien d'un système d'électrons indépendants peut donc s'écrire comme la somme des Hamiltoniens mono-électroniques, soit la somme sur tous les électrons N des opérateurs d'énergies cinétiques et potentielles des électrons i pris individuellement.

$$\hat{H} = \sum_i^N \hat{h}_i \quad (3.8)$$

En projetant sur ψ , on trouve que ϕ_j sont les fonctions propres et ϵ_j les valeurs propres de l'Hamiltonien mono-électronique :

$$\hat{h}_i \phi_j(x_i) = \epsilon_j(x_i) \phi_j(x_i) \quad (3.9)$$

Finalement l'énergie totale d'un système d'électrons indépendants est donc la somme des valeurs propres des Hamiltoniens mono-électroniques :

$$E = \sum_N \epsilon_i \quad (3.10)$$

Approximation Hartree-Fock

Dans l'approximation Hartree-Fock, on considère que les électrons sont indépendants et sous l'action du champ moyen produit par les autres électrons :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A}{r_{iA}} = \sum_i^N \hat{h}_i + \sum_i^N \hat{v}_i \quad (3.11)$$

avec donc \hat{v}_i le champ moyen comme opérateur biélectronique et \hat{h}_i l'opérateur mono-électronique de l'énergie cinétique de l'électron et du potentiel d'interaction avec les noyaux :

$$\begin{aligned} \sum_i^N \hat{v}_i &\simeq \sum_i^N \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} \\ \sum_i^N \hat{h}_i &= -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A}{r_{iA}} \end{aligned} \quad (3.12)$$

Les électrons étant toujours considérés comme indépendants, l'Hamiltonien électronique \hat{H} peut donc être simplifié en une somme d'opérateurs de Fock :

$$\begin{aligned}\hat{f}(x_i) &= \hat{h}_i + \hat{v}_i \\ \hat{f}(x_i) &= -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_a \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i < j}^N \hat{v}_i\end{aligned}\quad (3.13)$$

L'énergie du système est :

$$E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \quad (3.14)$$

En développant avec l'équation (3.11) et en remplaçant $\sum_{i < j} \hat{v}_i$ par le premier terme de l'équation (3.12) on obtient :

$$\begin{aligned}E &= \sum_i^N \langle \phi_i | \hat{h}_i | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \langle \phi_i \phi_j | \phi_i \phi_j \rangle - \langle \phi_i \phi_j | \phi_j \phi_i \rangle \\ &= \sum_i^N \langle \phi_i | \hat{h}_i | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N J_{ij} - K_{ij}\end{aligned}\quad (3.15)$$

avec

$$J_{ij} = \langle \phi_i | \hat{J}_j | \phi_j \rangle = \langle \phi_i \phi_j | \phi_i \phi_j \rangle, K_{ij} = \langle \phi_i | \hat{K}_j | \phi_j \rangle = \langle \phi_i \phi_j | \phi_j \phi_i \rangle \quad (3.16)$$

\hat{J}_j est l'opérateur de corrélation et \hat{K}_j l'opérateur d'échange, J_{ij} représente donc l'interaction coulombienne entre les électrons et K_{ij} l'interaction d'échange. En appliquant le principe variationnel qui stipule que l'énergie de l'état fondamental est l'énergie la plus basse atteignable par le système en fonction des paramètres du système :

$$E = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_0 = \frac{\langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle}{\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle} \quad (3.17)$$

L'énergie de l'état fondamental du système sera obtenue en minimisant le rapport (3.17) par rapport aux paramètres ajustables. En utilisant le théorème d'Euler-Lagrange et par identification avec l'équation (3.13) l'opérateur de Fock devient :

$$\hat{f}_i = \hat{h}_i + \sum_j^N J_j(x_i) - K_j(x_i) \quad (3.18)$$

On a :

$$E = \langle \psi | \sum_i^N \hat{f}_i | \psi \rangle \quad (3.19)$$

Comme les électrons sont considérés comme indépendants, on peut maintenant écrire l'équation de Hartree-Fock :

$$\hat{f}_i \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (3.20)$$

avec

$$\begin{aligned}\epsilon_i &= \langle \phi_i | \hat{f}_i | \phi_i \rangle = \langle \phi_i | \hat{h}_i | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | \sum_j^N J_j(x_i) - K_j(x_i) | \phi_i \rangle \\ &= \hat{h}_{ii} + \sum_j^N J_{ij} - K_{ij}\end{aligned}\quad (3.21)$$

3.1.3 Méthode du champ auto-cohérent

Finalement en appliquant les équations de Roothaan-Hall [18, 19] où les orbitales moléculaires sont développées dans l'approximation la LCAO, on a :

$$\hat{f}_i | \phi_i \rangle = \hat{f}_i \sum_l a_{il} | \chi_l \rangle = \epsilon_i \sum_l a_{il} | \chi_l \rangle \quad (3.22)$$

En multipliant à gauche par $\langle \chi_k |$, on obtient :

$$\sum_l \langle \chi_k | \hat{f}_i | \chi_l \rangle a_{il} = \sum_l \langle \chi_k | \chi_l \rangle a_{il} \epsilon_i \quad (3.23)$$

En écrivant l'équation (3.23) sous forme matricielle sur la fonction d'onde, on obtient

$$FC = SC\epsilon \quad (3.24)$$

où F est la matrice de Fock dont les éléments sont $F_{kl} = \langle \chi_k | \hat{f}_i | \chi_l \rangle$, C la matrice avec les éléments matriciels $C_{il} = \langle \chi_i | \varphi_l \rangle = a_{il}$, S la matrice de recouvrement $S_{kl} = \langle \chi_k | \chi_l \rangle$ et la matrice diagonale ϵ contenant les énergies des orbitales.

Il est à noter que la matrice de densité P avec pour éléments $P_{kl} = 2 \sum_i^{\frac{N}{2}} a_{ki} a_{li}$ apparaît dans la matrice de Fock, elle représente la probabilité de trouver un électron dans les orbitales atomiques χ_k et χ_l .

La méthode du champ auto-cohérent (Self-consistent-Field, SCF) peut maintenant être utilisée pour calculer les coefficients a_{il} qui sont les inconnus de notre système et déterminer ainsi la fonction d'onde et l'énergie du système. On introduit les paramètres de base du système comme le nombre d'électrons et la base atomique. On calcule les premières intégrales de recouvrement, on en déduit une première matrice de densité P , ensuite la matrice de Fock qui est diagonalisée pour obtenir C et ϵ . On peut donc reconstruire la matrice P et ainsi de suite. La boucle s'arrête quand la variation de l'énergie ou de la matrice C est inférieure à un critère de convergence choisi. La fonction d'onde et l'énergie du système correspondent donc maintenant

aux paramètres arrêtés lors du dernier critère de convergence.

Comme dit précédemment, il n'y a pas de corrélation électronique entre les électrons de spin opposés, ce qui induit une énergie supplémentaire due à l'interaction à courte distance entre électrons de spin opposés. Ce phénomène est l'énergie de corrélation. La méthode HF présentée ici est la méthode Hartree-Fock rétreinte (Restricted Hartree-Fock, RHF), qui restreint son utilisation aux seuls systèmes avec un nombre d'électrons pairs car les orbitales spatiales moléculaires ne dépendent pas du spin. En effet les électrons évoluant tous par paires ne ressentent pas l'effet de spin d'un électron seul. A partir du moment où le nombre d'électrons est impair, il se trouve des électrons dépareillés, on doit donc utiliser la méthode non-restreinte (Unrestricted Hartree-Fock, UHF), car les électrons de spin opposés n'ont pas d'échange entre eux. Dans cette méthode les orbitales spatiales sont marquées par le spin de l'électron et les intégrales d'échange sont découplées pour chaque spin.

De manière générale la méthode Hartree-Fock sert de première étape pour des méthodes plus abouties (dites post Hartree-Fock) prenant en compte la corrélation électronique entre les électrons de spin différents par exemple. La méthode des clusters couplés en fait partie.

3.2 Les méthodes des clusters couplés

3.2.1 Généralités

La fonction d'onde coupled cluster (CC) est définie comme l'ansatz :

$$|\psi\rangle = e^{\hat{T}}|\psi_0\rangle \quad (3.25)$$

où $|\psi_0\rangle$ est le plus souvent un déterminant de Slater optimisé au préalable par la méthode Hartree-Fock. L'opérateur de cluster :

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots + \hat{T}_N \quad (3.26)$$

avec l'opérateur \hat{T}_i générant tous les états excités i fois de la fonction d'onde ψ_0 avec :

$$\hat{T}_i = t_i \hat{\tau}_i \quad (3.27)$$

$\hat{\tau}_i$ est l'opérateur d'excitation, $\hat{\tau}_1$ est l'opérateur de mono-excitation, $\hat{\tau}_2$ de double excitation ect... t_i est la probabilité associée à l'excitation $\hat{\tau}_i$ et est aussi appelée

amplitude d'excitation. L'application de l'opérateur de cluster exponentiel permet donc d'étendre la fonction d'onde en une combinaison linéaire d'états excités. Ainsi, la corrélation électronique est bien prise en compte ainsi que l'extensibilité en taille.

L'opérateur de cluster exponentiel peut être développé en une série de Taylor :

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \frac{1}{2}\hat{T}^2 + \frac{1}{3!}\hat{T}^3 + \dots \quad (3.28)$$

En combinant l'équation précédente avec l'équation (3.26) on obtient :

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T}_1 + (\hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_2^2) + (\hat{T}_3 + \hat{T}_1\hat{T}_2 + \frac{1}{6}\hat{T}_1^3) + \dots \quad (3.29)$$

Toutes les excitations possibles sont alors contenues dans la fonction d'onde $|\psi\rangle$, et une $i^{\text{ème}}$ excitation est alors une combinaison linéaire d'excitations de degrés inférieurs. Les amplitudes t_i et l'énergie du système sont les inconnues du problème et on peut les déterminer par la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (3.30)$$

$$\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle = E\langle\psi|\psi\rangle \quad (3.31)$$

et en multipliant par les déterminants excités $\langle\psi^*|$

$$\langle\psi^*|\hat{H}|\psi\rangle = E\langle\psi^*|\psi\rangle \quad (3.32)$$

Cependant, le développement de l'équation (3.31) mène à un système d'équations non-linéaires difficilement résoluble du fait de la redondance de l'énergie E dans les équations. On multiplie alors l'équation de Schrödinger (3.30) à gauche par $\langle\psi_0|e^{-\hat{T}}$ on obtient donc :

$$\langle\psi_0|e^{-\hat{T}}\hat{H}|\psi\rangle = E \quad (3.33)$$

et d'après le théorème de Brillouin :

$$\langle\psi^*|e^{-\hat{T}}\hat{H}|\psi\rangle = 0 \quad (3.34)$$

L'énergie et les amplitudes sont ainsi découplées. La formule de Baker-Campbell-Hausdorff (BCH), qui est un développement de Taylor, permet de développer l'Hamiltonien transformé de similarité en :

$$e^{-\hat{T}}\hat{H}e^{\hat{T}} = \hat{H} + [\hat{H}, \hat{T}] + \frac{1}{2}[[\hat{H}, \hat{T}], \hat{T}] + \frac{1}{3!}[[[\hat{H}, \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}] + \dots \quad (3.35)$$

L'équation (3.33) se simplifie donc avec le théorème de Brillouin

$$E = E_0 + \langle \psi_0 | [\hat{H}, \hat{T}_2] | \psi_0 \rangle + \frac{1}{2} \langle \psi_0 | [\hat{H}, \hat{T}_1], \hat{T}_1 | \psi_0 \rangle \quad (3.36)$$

On voit que l'énergie totale du système ne dépend alors que de l'énergie de Hartree-Fock, E_0 , et de l'amplitude des mono et double excitations. Mais comme nous avons un jeu d'équations (3.34), les amplitudes monos et doubles excitées dépendent non linéairement des amplitudes de toutes les autres excitations. Il ne reste qu'à résoudre le jeu d'équations par la méthode itérative de Newton pour retrouver les amplitudes t_i . On a le vecteur

$$\Omega(t) = \langle \psi^* | e^{-\hat{T}} \hat{H} | \psi \rangle \quad (3.37)$$

qui a pour composante :

$$\Omega_i(t) = \langle \psi_i^* | e^{-\hat{T}} \hat{H} | \psi \rangle \quad (3.38)$$

avec $\langle \psi_i^* |$ un déterminant excité. L'équation (3.37) est développable en série de Taylor à l'itération n en

$$\Omega(t^n) = \Omega^0(t^n) + \Omega^1(t^n) \Delta t + \dots = 0 \quad (3.39)$$

avec t^n le vecteur des amplitudes t_i à la $n^{\text{ième}}$ itération et

$$\Omega^1(t^n) = \frac{\delta \Omega^0(t^n)}{\delta t^n} \quad (3.40)$$

En développant les éléments, on obtient avec la méthode de Jacobi :

$$\Omega_{il}^1(t^n) = \frac{\delta \Omega_i^0(t^n)}{\delta t_l} = \langle \psi_i^* | e^{-\hat{T}^n} [\hat{H}, \hat{\tau}_l] e^{\hat{T}^n} | \psi_0 \rangle \quad (3.41)$$

D'après la méthode de Newton, on a

$$\begin{aligned} t^{n+1} &= t^n + \Delta t^n \\ \Omega^1(t^n) \Delta t^n &= -\Omega^0(t^n) \end{aligned} \quad (3.42)$$

Les équations (3.42) que l'on peut donc résoudre linéairement à chaque itération n avec comme critère de convergence $\varepsilon_i \Delta t_i^n = -\Omega_i^0(t^n)$ avec ε_i la contribution énergétique Hartree-Fock des spin-orbitales.

De manière générale, on s'arrête aux premier et deuxième ordres d'excitation. Le premier ordre ayant des contributions seulement à partir des double excitations n'est jamais utilisé seul, les doubles excitations contribuant le plus à l'énergie de corrélation. Les excitations directes supérieures de degré 4 ayant aussi très peu de contribution et l'ajout des excitations de degré 3 s'avérant coûteuses en temps, on considère la méthode CCSD(T) comme la méthode de référence.

3.2.2 La méthode CCSD(T)

Dans cette méthode, les excitations simples et doubles sont traitées par la méthode CC et les excitations triples par la méthode des perturbations. L'énergie CCSD(T) [20] peut être décrite comme :

$$E^{CCSD(T)} = E^{CCSD} + \Delta E^{CCSD(T)} \quad (3.43)$$

avec $\Delta E^{CCSD(T)}$ la correction perturbative des effets des excitations triples. L'opérateur d'excitation triple au second ordre de la théorie des perturbations est construit à partir des amplitudes de l'opérateur d'excitation double provenant du calcul CCSD. On peut donc construire une fonction d'onde corrigée en appliquant le nouvel opérateur d'excitation triple sur la fonction d'onde de référence. Projeter les déterminants excités simples ψ_1 et doubles ψ_2 sur cette fonction d'onde permet d'obtenir l'énergie $\Delta E^{CCSD(T)}$.

$$\Delta E^{CCSD(T)} = \langle \bar{t} | [\hat{\phi}, \hat{T}_3^2] | \psi_0 \rangle \quad (3.44)$$

et

$$\Delta E^{CCSD(T)} = \sum_{\psi_1} 2t_{\psi_1} \langle \psi_1 | [\hat{\phi}, \hat{T}_3^2] | \psi_0 \rangle + \sum_{\psi_2} \bar{t}_{\psi_2} \langle \psi_2 | [\hat{\phi}, \hat{T}_3^2] | \psi_0 \rangle \quad (3.45)$$

ϕ est le potentiel de perturbation, c'est la différence entre l'Hamiltonien et l'Hamiltonien à l'ordre 0. C'est donc la différence entre l'Hamiltonien et l'opérateur de Fock. Avec $\bar{t}_{\psi_2} = 2t_{ij}^{ab} - t_{ji}^{ab}$ où les indices a, b, i, j représentant les excitations dans l'ordre d'apparition d'un électron des orbitales i, j vers les orbitales a, b .

Même si L'énergie CCSD(T) est considérée comme une valeur étalon elle peut nécessiter des corrections supplémentaires dus aux limitations des calculs informatiques.

3.2.3 Corrections supplémentaires

3.2.4 Erreur de superposition des bases

Quand on calcule l'énergie d'interaction d'un système de particules, chaque particule est décrite par son ensemble de fonctions de bases finies. Ces ensembles de fonctions de bases sont construites de manière à décrire et calculer l'énergie des particules sans interaction. Quand la particule est en interaction dans un système, elle

emprunte alors les fonctions de bases de ses voisins. Elle se retrouve alors enrichie de fonctions supplémentaires qui influent donc sur le calcul de son énergie. Cette contribution d'énergie est appelée "erreur de superposition des bases" (BSSE, Basis Set Superposition Error) et dépend, de par sa nature, de la géométrie du système.

Pour corriger cette erreur, la méthode counterpoise [21] est appliquée. Dans cette méthode, on calcule l'énergie d'une particule avec toutes les bases des particules du système à une géométrie fixée, mais on retire les charges des autres particules (appelées souvent atome fantôme). On applique ce calcul de l'énergie à chacune des particules une à une. On corrige alors l'énergie du système calculée à géométrie fixée avec les bases de toutes particules le composant par les énergies précédemment calculées. De manière pratique, pour un système à deux atomes A et B avec leur base respective a,b, l'énergie corrigée du système s'écrit :

$$E = E_{AB}^{ab} - E_A^{ab} - E_B^{ab} \quad (3.46)$$

avec donc E_{AB}^{ab} l'énergie du système calculée avec les deux bases a,b et E_A^{ab} l'énergie de l'atome A calculée avec les bases a,b avec B comme atome fantôme et inversement pour E_B^{ab} .

3.2.5 Extrapolation de la base complète

Pour des calculs *ab initio*, les fonctions de bases utilisées pour décrire les atomes ne sont pas complètes. Seulement le calcul de l'énergie exacte demande l'utilisation de bases infinies (complete basis set CBS). Du fait de la limitation des calculs informatiques, cela n'est pas possible. Il est par contre possible d'extrapoler les résultats à la limite CBS à partir de calculs avec plusieurs bases tronquées [22, 23]. Les bases consistantes pour la corrélation de type cc-pVnZ (avec n=2,3,4,5...) développées par Dunning [24] sont construites spécialement pour effectuer l'extrapolation à la limite CBS en plus d'être des bases performantes pour les calculs électroniques. Dans un calcul avec n type de base pour un minimum de $n = 3$, on peut écrire :

$$E(n) = E_{CBS} + f(n) \quad (3.47)$$

avec $E(n)$ l'énergie calculée avec la base n , E_{CBS} l'énergie CBS extrapolée et $f(n)$ une fonction dépendante du système considéré.

3.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT) est une méthode de résolution de l'équation de Schrödinger où l'on remplace la variable de base, la fonction d'onde, par la densité électronique. L'idée démontrée par Hohenberg et Kohn [25] se base sur le principe que le potentiel externe $V_{ext}(r)$ agissant sur un système de particules est complètement déterminé par la densité électronique du système et que par conséquent toutes les propriétés observables du système peuvent être obtenues à partir de celle-ci. De fait en se plaçant dans l'approximation de Born-Oppenheimer, l'énergie électronique peut s'exprimer comme une fonctionnelle de la densité électronique :

$$\begin{aligned} E(\rho) &= \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle \\ &= F(\rho) + \hat{V}_{ext}(\rho) \end{aligned} \quad (3.48)$$

avec \hat{H} l'Hamiltonien électronique du système, \hat{T} l'opérateur d'énergie cinétique, \hat{U} l'opérateur des interactions inter-électrons, \hat{V}_{ext} le champ des noyaux agissant sur les électrons et donc $F(\rho)$ la fonctionnelle de la densité. En utilisant ce formalisme, il devient aisé de déterminer l'énergie du système en connaissant la densité électronique ρ et la fonctionnelle F . Mais la fonctionnelle est indéterminée car l'expression analytique de l'énergie cinétique d'un ensemble d'électrons en interaction les uns avec les autres n'est pas connue.

Pour la suite du formalisme, Kohn et Sham[26] ont proposé comme point de départ de considérer les électrons comme étant indépendants et affectés par un champ externe V_{KS} . La contribution des effets dus à la dépendance des électrons à l'énergie cinétique est introduite dans le champs extérieur, ainsi que la contribution de l'énergie d'échange.

$$\begin{aligned} F(\rho) &= T(\rho) + U_e(\rho) \\ &= T(\rho) + U_e(\rho) + T_S(\rho) - T_S(\rho) + U_C(\rho) - U_C(\rho) \\ &= T_S(\rho) + U_C(\rho) + \underbrace{T - T_S(\rho)} + \underbrace{U_e(\rho) - U_C(\rho)} \\ &= T_S(\rho) + U_C(\rho) + \underbrace{E_C(\rho) + E_X(\rho)} \\ &= T_S(\rho) + U_C(\rho) + E_{XC}(\rho) \end{aligned} \quad (3.49)$$

avec T_S l'énergie cinétique des électrons sans interaction, U_e l'énergie potentielle totale des électrons, U_C l'interaction coulombienne entre électrons. $T - T_S(\rho)$ et

$U_e(\rho) - U_C(\rho)$ sont les corrections aux énergies cinétique et potentielle totales, ce sont donc les fonctionnelles de corrélation et d'échange qui sont notées $E_C(\rho)$ et $E_X(\rho)$ et elles forment ensemble la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{XC}(\rho)$. L'expression finale de l'énergie électronique s'écrit donc

$$E(\rho) = F(\rho) + V_{ext}(\rho) = T_S(\rho) + U_C(\rho) + E_{XC}(\rho) + V_{ext}(\rho) = T_S(\rho) + V_{KS}(\rho) \quad (3.50)$$

$V_{KS}(\rho)$ est le potentiel externe de Kohn-Sham. L'énergie est ainsi celle d'un gaz d'électrons sans interaction dans les champs externes des noyaux et d'échange-corrélation. Toutes les formes analytiques des termes sont connues sauf le terme exact de la fonctionnelle d'échange-corrélation pour laquelle de nombreuses approximations sont proposées.

De la même manière que pour la méthode Hartree-Fock, on peut appliquer le principe variationnel, et l'ansatz de Kohn et Sham permet d'écrire un Hamiltonien monoélectronique de la densité électronique dit de Kohn-Sham [26] qui est l'analogue à l'équation de Hartree-Fock monoélectronique pour la fonction d'onde.

$$\hat{h}_i = \hat{T}_{Si} + \hat{V}_{KSi} = -\frac{\nabla_i^2}{2} + V_{Si}(\vec{r}) \quad (3.51)$$

Cet Hamiltonien monoélectronique de Kohn-Sham permet d'obtenir les orbitales de Kohn-Sham par la résolution des équations de Kohn-Sham :

$$\hat{h}_i |\phi_i(\vec{r})\rangle = (\hat{T}_{Si} + \hat{V}_{KSi}) |\phi_i(\vec{r})\rangle = \epsilon_i |\phi_i(\vec{r})\rangle = \left(-\frac{\nabla_i^2}{2} + V_{Si}(\vec{r}) \right) |\phi_i(\vec{r})\rangle \quad (3.52)$$

avec

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.53)$$

On obtient un jeu de N équations, une par électron du système, qui sont résolubles de manière itérative et auto-cohérente, comme pour l'équation de Hartree-Fock. L'un des facteurs important dans la méthode DFT est donc le choix de la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{XC}(\rho)$ car sa forme exacte n'est pas déterminée. Plusieurs niveaux d'approximation sont donc possibles.

3.3.1 LDA

Le premier niveau d'approximation appelé approximation de la densité locale (Local-density approximations, LDA) revient à considérer le nuage électronique

comme un gaz d'électrons homogène (modèle du gaz d'électrons homogène HEG, ou modèle du Jellium). La densité électronique est homogène dans l'espace du système et est donc uniforme localement $\rho(\vec{r}) = cst = \rho_0$. De manière générale la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{XC}(\rho)$ est définie comme :

$$E_{XC}(\rho) = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho) d\vec{r} \quad (3.54)$$

avec $\varepsilon_{XC}(\rho)$ étant toujours une fonctionnelle d'échange-corrélation. Dans l'approximation LDA, la fonctionnelle d'échange-corrélation peut toujours être découpée en une contribution d'échange plus une autre de corrélation :

$$E_{XC}^{LDA}(\rho) = E_X^{LDA}(\rho) + E_C^{LDA}(\rho) \quad (3.55)$$

La forme analytique de la fonctionnelle d'échange donnée par Slater-Dirac pour un gaz d'électrons homogène est :

$$E_X^{LDA} = \int \varepsilon_X(\rho) \rho(\vec{r}) d\vec{r} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho(\vec{r})^{\frac{4}{3}} d\vec{r} \quad (3.56)$$

La forme exacte de la fonctionnelle de corrélation E_C^{LDA} n'est par contre pas encore déterminée, seuls les formes analytiques aux limites sont connues. A basse densité électronique, donc très loin des noyaux, la forme analytique a été calculée à l'aide d'une méthode Monte-Carlo quantique par Ceperlay et Adler [27], tandis que Gell-Mann et Bruckner [28] ont défini la forme analytique à forte densité électronique.

La fonctionnelle de corrélation dans l'approximation LDA dépend alors des choix de paramétrisation de fonctions ayant pour limites les fonctions analytiques connues. Ces choix mènent à plusieurs types de fonctionnelles comme celles de Perdew-Zunger [29], Perdew-Wang [30] et Hedin-Lundqvist [31].

L'approximation LDA donne des résultats fiables sur des systèmes où la variation de la densité électronique est très faible comme les atomes ou encore les systèmes métalliques. Les systèmes électroniques fortement corrélés ne sont pas bien décrits par cette approximation et demandent donc de prendre en compte les variations locales de la densité.

3.3.2 GGA

La densité électronique n'est pas uniforme en particulier dans les systèmes moléculaires. L'approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approxima-

tion, GGA) décrit ce fait en rajoutant la prise en compte de la modification locale de la densité électronique. Les énergies d'échange et de corrélation sont donc des fonctionnelles de la densité électronique et du gradient de celle-ci.

$$E(\rho)_{XC}^{GGA} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{GGA}(\rho, \vec{\nabla} \rho) d\vec{r} \quad (3.57)$$

L'équation (3.57) peut s'écrire comme le développement à l'ordre 2 de la LDA

$$E(\rho)_{XC}^{GGA} = E_{XC}^{LDA} + \int \varepsilon_{XC}(\rho) \frac{|\vec{\nabla} \rho|^2}{\rho^{\frac{4}{3}}} d\vec{r} \quad (3.58)$$

Les fonctions ε_{XC} et leurs paramétrisations pour la GGA dépendent des choix faits par les différentes équipes qui ont développé des fonctionnelles.

Bien que la dispersion soit incluse dans la fonctionnelle exacte de corrélation, le fait que nous ne connaissons pas sa forme analytique et le fait que la DFT soit une méthode localisée avec la fonctionnelle $E(\rho)$, la DFT n'inclut pas correctement la dispersion à longue portée [32, 33]. La dispersion dépend de la densité locale des deux systèmes $E_{DISP}(\rho_1, \rho_2)$ qui interagissent. C'est la raison pour laquelle des fonctionnelles ont été développées pour inclure les corrections à l'énergie de dispersion que nous allons aborder dans la section suivante.

3.4 Fonctionnelles de la DFT

3.4.1 PBE

La fonctionnelle de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [34] utilise l'approximation GGA. Elle est basée sur une approche analytique, les paramètres de la fonctionnelle sont des constantes fondamentales. La fonctionnelle revPBE [35] améliore un paramètre de la fonctionnelle PBE pour satisfaire la limite de Lieb-Oxford (Limite basse de la différence d'énergie entre la fonctionnelle exacte et une fonctionnelle quelconque). La fonctionnelle PBEsol [36] est construite à partir de PBE pour calculer l'énergie et différentes propriétés des solides (paramètre de maille, Bulk modulus...). Mais pour ce faire, PBEsol sacrifie la description de systèmes atomiques.

3.4.2 PBE-D

Grimme [37] a développé une fonctionnelle de type GGA incluant des corrections de la dispersion applicables à toute autre fonctionnelle GGA. Elle est basée sur la

fonctionnelle de Becke de 1997 [38] (fonctionnelle GGA dont les paramètres sont fittés sur des données thermochimiques expérimentales) et inclut une correction de la dispersion sous la forme d'une fonction $\frac{C_6}{R^6}$ par paire d'atomes multipliée par une fonction d'amortissement. La forme générale de la fonctionnelle est :

$$E(\rho) = E_{KS} + E_{DISP} \quad (3.59)$$

avec

$$E_{DISP} = -S \sum_i^N \sum_j^N \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{damp}(R_{ij}) \quad (3.60)$$

C_6^{ij} est le coefficient de dispersion pour la paire atomique ij , R_{ij} la distance entre ces deux atomes, f_{damp} une fonction d'amortissement et S un facteur d'échelle dépendant de la méthode GGA choisie. Le coefficient C_6^{ij} est composé par les C_6 individuels des atomes du système tel que $C_6^{ij} = \sqrt{C_6^i C_6^j}$. Les coefficients C_6 sont choisis de façon empirique et se basent en général sur des résultats de calculs DFT des potentiels d'ionisation atomique et de polarisabilité des atomes [39]. Dans la dernière version de la fonctionnelle de Grimme [40], les C_6^{ij} sont remplacés par une somme de coefficients C_n^{ij} (avec $n = 6, 8, 10, \dots$). Ces coefficients sont calculés à partir de la polarisabilité des atomes. Un terme d'énergie de dispersion à trois-corps a également été ajouté en combinant les termes C_6^{ij} de chaque paire possible du sous-système à 3 corps. La dernière paramétrisation D3 est donc moins empirique que la première version.

3.4.3 vdW-DF

Contrairement à l'approche empirique de la DFT-D3, la méthode vdW-DF proposée par Dion *et al* [41] inclut des corrections vdW à longue portée vdW de manière non empirique

$$E_{xc} = E_x^{GGA} + E_c^{LDA} + E_c^{nl} \quad (3.61)$$

avec

$$E_c^{nl} = \int d^3r \int d^3r' \rho(\vec{r}) \phi(\vec{r}, \vec{r}') \rho(\vec{r}') \quad (3.62)$$

où la fonctionnelle d'énergie de corrélation non locale, E_c^{nl} , est basée sur l'interaction de densité électronique via une fonction diélectrique $\phi(\vec{r}, \vec{r}')$ (appelée kernel vdW) modélisée et représentant approximativement l'interaction de dispersion. Lee *et al.* [42] ont démontré que la performance de la fonctionnelle d'échange-corrélation dépend du choix de la fonctionnelle d'échange. Dans la fonctionnelle vdW-DF2, la

fonctionnelle revPBE a été remplacée par une version révisée de la fonctionnelle PW86 contenue dans la méthode vdW-DF. La partie à longue portée de la fonctionnelle non-locale E_c^{nl} a aussi été améliorée en appliquant une correction asymptotique au gradient pour déterminer le kernel vdW.

De leur côté, Klimeš *et al.* [43] ont modifié le traitement non-local vdW-DF en remplaçant la fonctionnelle d'échange revPBE par une version réoptimisée de la fonctionnelle B86b [44], menant à la méthode vdW-OptB86b. La différence principale entre les fonctionnelles DFT-D et vdW-DF vient donc du fait que ces dernières calculent l'énergie de dispersion à partir de l'interaction des polarisibilités à la volée tandis que les premières la calculent à partir d'une polarisibilité déterminée au préalable.

3.4.4 dlDF+ D_{as}

Permettant également de reproduire précisément les courbes de potentiel de systèmes interagissant faiblement, Szalewicz et ses collaborateurs [45] ont mis au point le couplage d'une fonctionnelle sans dispersion (dlDF) avec une fonctionnelle traitant explicitement la dispersion (D_{as}). La fonctionnelle de dispersion D_{as} est basée sur la description des interactions inter-atomiques par paire. Les paramètres D_{as} ont été extraits par Pernal *et al.* [45] à partir des énergies de dispersion calculées sur des complexes faiblement liés à l'aide de la méthode de perturbation à symétrie adaptée avec une description DFT des monomères (SAPT(DFT)). Des tests effectués à l'aide de calculs CCSD(T) ont montré précédemment que l'approche dlDF [45] produit des estimations précises de ces contributions de l'énergie de corrélation [46], et de manière générale, de toutes les contributions d'énergie d'interaction différentes de la dispersion.

Les énergies de référence qui ont servi à la mise au point de la fonctionnelle dlDF ont été obtenues en retranchant les contributions de la dispersion calculées au niveau SAPT [47, 48] aux énergies totales d'interaction obtenues au niveau CCSD(T) pour des dimères faiblement liés.

3.5 Méthode de la théorie des perturbations à symétrie adaptée

Dans la méthode SAPT (symmetry adapted perturbation theory), l'Hamiltonien total d'un dimère est défini par la somme des Hamiltoniens respectifs des monomères plus l'opérateur d'interaction intermoléculaire des monomères. L'Hamiltonien pour les monomères A et B s'écrit donc :

$$\hat{H} = \hat{H}_A + \hat{H}_B + \hat{V} \quad (3.63)$$

La méthode introduit alors les opérateurs de perturbation Møller-Plesset, \hat{W} , comme la différence entre les Hamiltoniens des monomères et les opérateurs de Fock des monomères $\hat{W}_A = \hat{H}_A - \hat{F}_A$ et $\hat{W}_B = \hat{H}_B - \hat{F}_B$. Si on pose $\hat{W} = \hat{W}_A + \hat{W}_B$ et $\hat{F} = \hat{F}_A + \hat{F}_B$ on peut alors réécrire l'Hamiltonien total du dimère comme :

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{F}_A + \hat{F}_B + \hat{W}_A + \hat{W}_B + \hat{V} \\ \hat{H} &= \hat{F} + \hat{W} + \hat{V} \end{aligned} \quad (3.64)$$

L'énergie associée à cet Hamiltonien, en développant au n ème ordre de la perturbation, peut alors être décomposée comme :

$$E_{int} = \sum_n E_{RS}^n + E_x^n \quad (3.65)$$

E_{RS}^n est appelée énergie de perturbation Rayleigh-Schrödinger en référence à l'apport de ces deux auteurs sur la théorie de la perturbation [49] et E_x^n l'énergie d'échange. L'énergie E_{RS}^n au premier ordre est associée à l'énergie électrostatique $E_{RS}^n = E_{elect}^1$. Le second ordre de la correction de l'énergie de perturbation Rayleigh-Schrödinger donne l'énergie d'induction et de dispersion, et le second ordre pour l'énergie d'échange produit l'énergie d'échange moins l'induction et la dispersion. En développant au second ordre l'énergie SAPT, on trouve donc :

$$E_{int}^{(2)} = E_{elect}^{(1)} + E_x^{(1)} + E_{ind}^{(2)} + E_{x-ind}^{(2)} + E_{disp}^{(2)} + E_{x-disp}^{(2)} \quad (3.66)$$

L'énergie SAPT est donc décomposée en contributions des différents effets physiques se produisant dans l'interaction d'un dimère. Cette décomposition permet de découpler l'énergie totale et de calculer chacune des contributions séparément. La méthode SAPT est applicable aux formalismes DFT et CCSD(T) donnant naissance

aux méthodes SAPT(DFT) [50, 51] et SAPT(CCSD(T)). Ainsi la fonctionnelle D_{as} [48] correspond seulement à la contribution de l'énergie de dispersion :

$$D_{as} = E_{disp}^{(2)} + E_{x-disp}^{(2)} \quad (3.67)$$

où l'énergie de dispersion est définie comme

$$E_{disp}^{(2)} = \sum_k \sum_l \frac{< \psi_0^A \psi_0^B | V \psi_k^A \psi_l^B >|^2}{E_0^A + E_0^B - E_k^A - E_l^B} \quad (3.68)$$

avec ψ_i^X et E_i^X la fonction d'onde et l'énergie du monomère X.

La méthode SAPT est prolongeable à N atomes en ajoutant dans la théorie les N termes \hat{W} de la perturbation.

Les méthodes qui ont été décrites ci-dessus sont bien adaptées à la détermination de l'énergie électronique pour des systèmes moléculaires isolés ou des systèmes moléculaires en interaction. Les méthodes CCSD(T) sont les plus précises mais elles sont coûteuses en temps de calcul et ne peuvent être appliquées qu'à des systèmes réduits. A l'heure actuelle, il est exclu de l'utiliser pour étudier des solides étendus. La DFT permet d'accéder à des résultats avec des efforts de calcul plus faibles. Elle peut être employée pour l'étude de solides. Il faut cependant quelques adaptations qui sont décrites dans le chapitre suivant.

Chapitre 4

Calculs électroniques dans les solides

4.1 Structure électronique des solides

Dans le modèle de l'électron quasi-libre, le théorème de Bloch permet de résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour des électrons dans un potentiel périodique. Les électrons dans le crystal parfait infini sont dans cet état de figure et par extension les solides périodiques et l'état solide en général. L'Hamiltonien commute avec les opérateurs de translation du réseau périodique. Les fonctions propres sont alors des ondes de Bloch :

$$\psi(\vec{r}) = \psi_{n,k}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{n,\vec{k}}(r) \quad (4.1)$$

avec \vec{k} le pseudo-moment de l'électron, n l'indice de bande et $u_{n,\vec{k}}(r)$ une fonction de période égale à celle du réseau périodique. On introduit donc l'espace réciproque qui contient les fonctions d'onde par transformée de Fourier des fonctions d'onde de l'espace "réel" (appelé couramment espace direct), c'est l'espace des moments \vec{k} qui obéissent à la condition $e^{i\vec{k}\vec{r}} = 1$. On peut donc décomposer la fonction d'onde $\psi(\vec{r})$ en une somme d'ondes planes dans l'espace réciproque :

$$\psi(\vec{r}) = \sum_k a_k e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (4.2)$$

On applique l'équation de Schrödinger avec le potentiel périodique $U(\vec{r}) = \sum_G U_G e^{i\vec{G}\vec{r}}$ avec \vec{G} un vecteur du réseau réciproque qui ramène tout pseudo-moment \vec{k} dans la première zone de Brillouin. La première zone de Brillouin est construite comme la cellule de Wigner-Seitz dans l'espace réciproque, la cellule est composée des points les plus proches du noeud à l'origine que des autres noeuds dans l'espace réciproque.

Tous les vecteurs \vec{k} des fonctions d'onde solutions de l'équation de Schrödinger sont des vecteurs pointant sur des points de l'espace réciproque. Mais le théorème de Bloch implique que résoudre l'équation dans la première zone de Brillouin est suffisant pour décrire toutes les fonctions d'onde :

$$(E_k^0 - E)a_k + \sum_G U_G a_{k-G} = 0 \quad (4.3)$$

avec $E_k^0 = \frac{\hbar^2 k^2}{4m\pi}$ l'énergie de l'électron libre. Il s'agit simplement de l'équation de Schrödinger dans l'espace réciproque. Pour les calculs électroniques sur des états solides, il est donc plus simple d'intégrer les équations de Kohn-Sham dans l'espace réciproque. Les fonctions d'onde sont alors de la forme :

$$\psi_{n,k} = \sum_G a_{n,k-G} e^{(i\vec{k}-\vec{G})\vec{r}} \quad (4.4)$$

On en déduit l'énergie de $\psi_{n,k}$:

$$E_{n,k} = \sum_G a_{n,k-G}^2 |\vec{k} + \vec{G}|^2 \quad (4.5)$$

L'énergie est donc également périodique puisque l'intégration dans la première zone de Brillouin est suffisante :

$$E_{n,k+G} = E_{n,k} \quad (4.6)$$

Pour chaque valeur de k dans la première zone de Brillouin, il y a donc plusieurs solutions indiquées par l'indice de bande n . n est un nombre quantique représentant la $n^{\text{ème}}$ bande, l'énergie de ces bandes évolue en fonction du pseudo-moment de la fonction d'onde de l'électron. Cette distribution de l'énergie mène à la structure de bande du solide. Les bandes d'énergie interdites résultant de la résolution de l'équation de Schrödinger, et qui marquent la distance plus ou moins élevée entre deux bandes d'énergies permises se nomment "gap". L'état électronique du solide est donc défini complètement par les fonctions d'onde ψ_{nk} et les énergies $E_{n,k}$ de celles-ci.

Pour une base d'ondes planes, on peut introduire la limite d'énergie intrinsèque pour les ondes planes composant la base à partir de la forme de l'énergie (4.5) :

$$|\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq E_{cutoff} \quad (4.7)$$

Nous avons considéré dans cette thèse le modèle de l'électron quasi-libre car c'est le modèle utilisé par le code VASP dans lequel les ondes planes servent à décrire

les états électroniques. Mais il existe aussi le modèle de l'approximation des liaisons fortes [52], où l'on considère le solide comme un ensemble d'atomes où les électrons interagissent à travers des fonctions d'onde localisées sur les atomes. Ce modèle décrit les systèmes où les électrons sont fortement localisés autour de l'atome et les recouvrements entre les orbitales des atomes sont faibles, comme par exemple les matériaux organiques et les composés polymères. Le modèle de l'approximation forte peut être considéré comme faisant la liaison entre les ondes de Bloch et les orbitales atomiques de la LCAO.

4.2 Propriété électronique des solides

La population des bandes d'énergie permet ensuite de caractériser les propriétés et le comportement électronique des états solides. La distribution de Fermi-Dirac nous donne la population des bandes d'énergie $E_{n,k}$ dans le solide à l'équilibre thermodynamique :

$$f(E_{n,k}) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E_{n,k} - \mu}{k_B T}}} \quad (4.8)$$

avec k_B la constante de Boltzmann, T la température et μ le potentiel chimique des électrons. Du fait de la forme de la fonction de Fermi en marche d'escalier, le niveau de Fermi représente le plus haut niveau d'énergie occupé par les électrons à 0 K. L'énergie à 0 K de ce dernier niveau est égal à μ . En conséquence les bandes d'énergie de cœur du solide sont complètement occupées et considérées comme inertes. Les bandes d'énergie situées autour du niveau de Fermi et le gap qui les séparent vont influencer le comportement du solide.

- Si le niveau de Fermi se situe directement dans une bande partiellement occupée (bande de conduction) alors le solide sera conducteur. C'est le cas des métaux.
- Si le niveau de Fermi se situe dans le gap entre la bande du plus haut niveau d'énergie occupé (bande de valence) et la bande de plus bas niveau d'énergie libre mais que ce gap est trop important pour que l'agitation thermique permette aux électrons de peupler la bande supérieure alors le solide est un isolant.
- Si le niveau de Fermi se situe dans le gap entre la bande de valence et conduction et que le gap est suffisamment faible pour que l'agitation thermique peuple

la bande inoccupée à partir d’une température limite alors il s’agit d’un semi-conducteur.

Des codes de chimie quantique périodique exploitent la théorie de la structure électronique des solides pour déterminer les propriétés électroniques et structurales des solides et des surfaces ou l’interaction de molécules sur des surfaces. Le code VASP est utilisé dans cette thèse et est présenté dans la sous-partie suivante.

4.3 VASP

Vienna Ab initio simulation package (VASP) [53, 54, 55, 56] est un code de chimie quantique périodique utilisant la DFT et des bases d’ondes planes pour mieux décrire la structure des états solides.

4.3.1 Base d’ondes planes PAW

VASP utilise des pseudo-potentiels et la méthode de l’augmentation projetée des ondes [57, 58] (Projector augmented wave method, PAW) pour décrire les électrons. La méthode PAW construit un jeu de fonctions d’onde planes transformées pour construire la base atomique des atomes, elle adoucit les fonctions d’ondes de valence en limitant les oscillations pour faciliter les calculs. Cette méthode transforme la fonction d’onde totale d’un atome en une somme de fonctions d’ondes planes contenues dans une sphère de rayon R_c (dépendant de l’élément atomique) centrée sur le noyaux.

4.3.2 Smearing

Pour calculer la structure de bande, VASP utilise des occupations partielles de celles-ci (méthode de smearing). En effet, à cause du nombre fini de points échantillonnés dans l’espace de Brillouin imposé par la limitation des calculs informatiques et donc de l’impossibilité d’intégrer sur tout l’espace de Brillouin, la convergence des énergies de bandes est ralentie. En effet, l’occupation des bandes atteint abruptement zéro près du niveau de Fermi, rendant les intégrations compliquées et lentes. L’occupation partielle des bandes d’énergie accélère la convergence des calculs. Cette simplification mathématique peut être interprétée comme si une température résiduelle $\sigma = K_B T$ était imposée sur les électrons forçant ceux-ci

à peupler les états électroniques au dessus du niveau de Fermi. Cette astuce permet d'éviter la singularité mathématique de la limite abrupte du niveau de Fermi (méthode de la température finie). L'occupation partielle peut être alors approximée suivant différentes distributions, comme la méthode des tétraèdres linéaires [59]. Elle peut être approximée également en distribution de Gauss, appelée le gaussian smearing [60] :

$$f_{nk} \left(\frac{\epsilon_{nk} - \mu}{\sigma} \right) = \frac{1}{2} \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{\epsilon_{nk} - \mu}{\sigma} \right) \right) \quad (4.9)$$

avec ϵ_{nk} l'énergie propre de la bande n et du vecteur \vec{k} dans l'espace réciproque et μ le potentiel chimique des électrons. La méthode de Methfessel et Paxton [61] généralise la distribution de Gauss en une somme de fonctions orthonormales. Avec ces approximations l'énergie du système E_σ n'est plus minimale par rapport au principe variationnel, on la remplace par l'énergie libre du système qui l'est :

$$F = E_\sigma - \sum_n k w_k \sigma S(f_{nk}) \quad (4.10)$$

avec w_k la pulsation de l'onde plane du vecteur \vec{k} de l'espace réciproque et $S(f_{nk})$ l'entropie des occupations partielles de bande (la forme analytique de l'entropie doit satisfaire la relation $\frac{dS}{df_{nk}} = \frac{\epsilon_{nk} - \mu}{\sigma}$). Dans ce cas, l'énergie du système quand la température tends vers 0 K est la moyenne de l'énergie libre et de l'énergie calculée à la température σ .

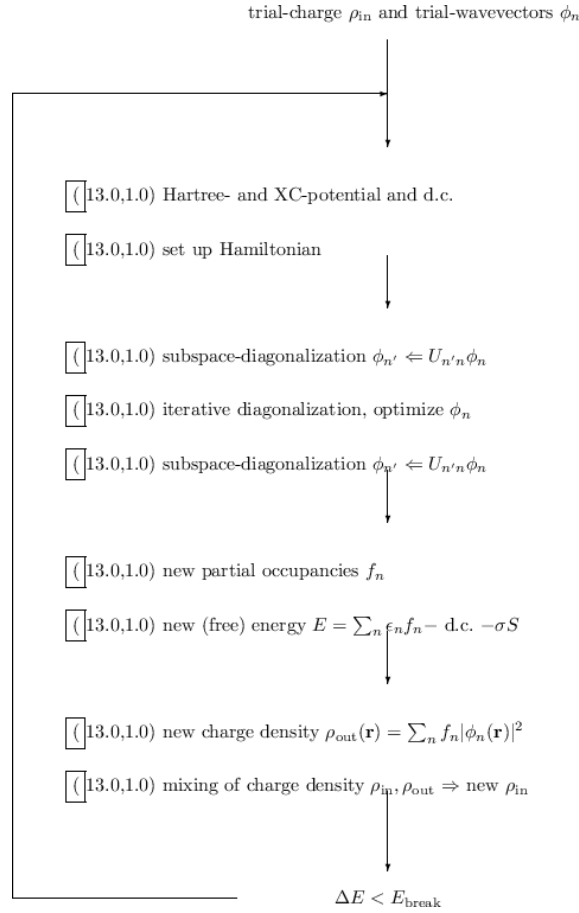
$$E(\sigma \rightarrow 0) = \frac{1}{2}(F + E_\sigma) \quad (4.11)$$

4.3.3 Algorithme général

VASP utilise les algorithmes itératifs du gradient conjugué [62, 63], la méthode de diagonalisation de Davidson [64, 65] et la méthode RMM-DIIS [66, 67] pour diagonaliser les matrices et optimiser les fonctions d'onde. L'algorithme débute par l'introduction de la densité de charge et des fonctions d'onde de départ provenant de la base choisie. La densité de charge permet ensuite de construire L'Hamiltonien en résolvant les équations de Kohn-Sham. Les fonctions d'onde sont ensuite optimisées par itération pour l'Hamiltonien. On déduit des fonctions d'onde optimisées la nouvelle occupation partielle des électrons et donc la densité électronique. On vérifie

si la convergence de l'énergie du système est atteinte et sinon on recommence une boucle avec la densité de départ étant un mélange de la densité d'entrée et de sortie de boucle suivant la méthode de Broyden/Pulay [67, 68, 69]. L'algorithme est donc auto-cohérent et est présenté sommairement dans la figure 4.1 avec $\phi_{n'}$ représentant les bandes partielles.

FIGURE 4.1 – Bref aperçus de l'algorithme de VASP. Cette figure est issue du manuel VASP [70].



4.3.4 Choix des paramètres d'intégration

Avec l'approximation de la température finie et du nombre "discret" de points dans l'espace réciproque, σ et le nombre de points dans l'espace réciproque sont des paramètres d'entrée d'un calcul VASP. Le choix de σ est important. En effet pour retrouver l'énergie totale du système dans son état fondamental, il faut que σ tende vers 0. Mais une température finie trop faible ferait converger lentement les résultats

de l'algorithme, on voudrait prendre alors un σ élevé pour accélérer la convergence des calculs. Mais une température beaucoup trop élevée nous écarterait du niveau de Fermi provoquant alors des erreurs dans la convergence. Le choix de la température finie est donc un critère décisif, il est en général de l'ordre de 0,01 eV donc de l'ordre de 100 K. Le choix du nombre de points dans l'espace réciproque revient à choisir la résolution de l'échantillonnage de l'espace réciproque. Il est facile de deviner que plus il y a de points, meilleure est la résolution, meilleure la description des bandes d'énergie et plus précis sera le calcul de l'énergie totale. Plus on augmente la résolution plus la convergence est longue en augmentant le nombre d'éléments matriciels. Et si l'échantillonnage des points est trop faible, la structure de bande ne sera pas correctement décrite menant à une mauvaise estimation de l'énergie totale. Il faut donc parvenir à un compromis, généralement 1000 (taille $10 \times 10 \times 10$) points par atome dans la zone de Brillouin sont suffisants et consomment peu de temps de calculs pour un bulk. Ces deux paramètres jouent sur la finesse et la rapidité du calculs, ils sont dépendants l'un de l'autre et généralement plusieurs couples de σ et de taille d'échantillonnages doivent être testés pour parvenir aux résultats escomptés.

Chapitre 5

Applications à la molécule diatomique ArAu

Dans l'optique de déterminer le potentiel de paire du couple Ar-Au pour la dynamique moléculaire, la première étape a consisté à choisir une fonctionnelle de la densité. Comme premier test pour choisir la fonctionnelle DFT adéquate pour le calcul de l'interaction atome-surface, on a étudié différentes approches DFT à bases d'ondes planes pour calculer la courbe d'énergie potentielle de l'interaction Ar + Au. Ces potentiels d'interaction ont été comparés aux résultats obtenus par des calculs *ab initio* de haut niveau.

5.1 La méthode des clusters couplés appliquée à la diatomique ArAu

Premièrement, les calculs électroniques utilisant la méthode couplé-cluster ont été effectués pour le système diatomique Au + Ar à l'aide du code MOLPRO [71, 72]. La configuration électronique fondamentale de l'or est $[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^1(^2S)$ et la configuration électronique de l'argon est $[Ne]3s^2 3p^6(^1S)$. L'état électronique fondamental de la diatomique ArAu est alors $X^2\Sigma^+$. La méthode spin-restricted open-shell couple cluster, RCCSD(T) [73, 20], a donc été employée avec les bases aug-cc-pwCVnZ et aug-cc-pwCVnZ-PP pour l'argon et l'or respectivement, avec $n = 3, 4, 5$ [74, 75]. Les électrons de cœur de l'atome d'or ont été remplacés par un pseudopotentiel relativiste à 60 électrons, ECP60MDF [76]. Ce pseudo potentiel doit reproduire le potentiel effectif créé par les électrons de cœur sur les électrons de valence. Les 19 électrons restant de l'or qui occupent les orbitales atomiques 5s, 5p,

5d, et 6s sont décrits par la base de valence associée. Les orbitales 1s, 2s et 2p de l'atome d'argon ont été gelées dans l'espace de cœur. Ensuite les 27 électrons ont été corrélés dans les orbitales 5s, 5p, 5d, 6s de l'atome d'or et les orbitales de valence 3s et 3p de l'argon. Toutes les énergies d'interaction ont été corrigées par la méthode counterpoise (CP) [21], qui est cruciale pour le traitement précis des interactions faibles de type vdW.

La limite de base complète (CBS) des énergies d'interaction a été estimée en appliquant le schéma de Helgaker et collaborateurs pour les énergie de corrélation [23, 22] :

$$E(n) = E_{CBS} + An^{-3} \quad (5.1)$$

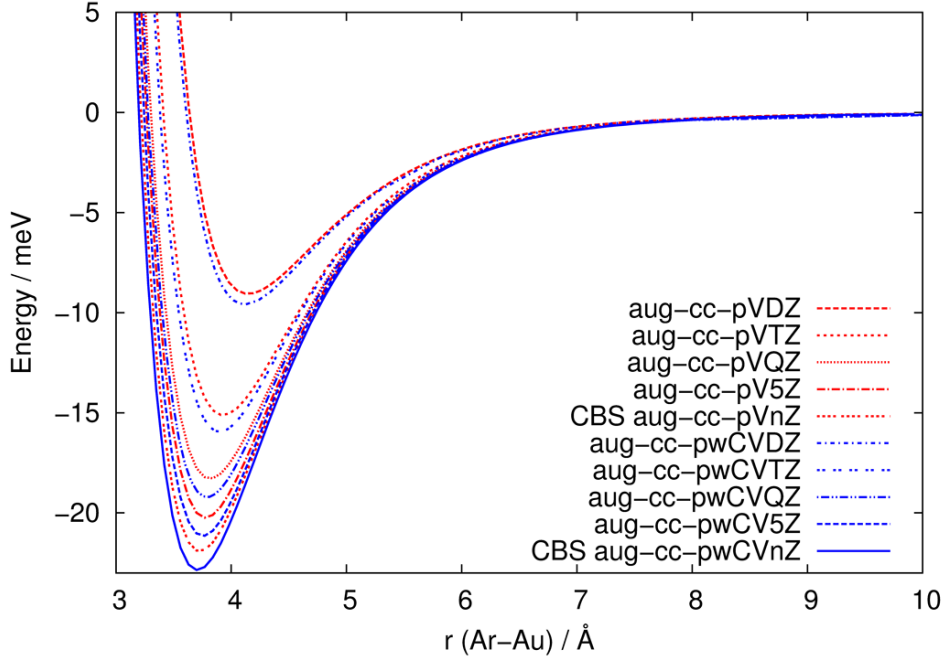
avec $n = 3, 4, 5$ pour les bases aug-cc-pwCVnZ et aug-cc-pwCVnZ-PP. L'énergie d'interaction Hartree-Fock a été fixée à l'énergie obtenue avec la plus grande base. La surface d'énergie potentielle est tracée dans la Figure 5.1.

5.2 DFT périodique appliquée à la diatomique ArAu

Les calculs DFT périodiques ont été effectués via le code VASP avec les bases projector augmented-wave (PAW) [57, 58] qui permettent de décrire les interactions électron-ion. La fonctionnelle PBE [34] de même que ses versions révisées, à savoir revPBE [35] et PBEsol [36]. Etant dépendantes du gradient, ces fonctionnelles de la densité semi-locale ont été construites pour inclure seulement les interactions à courte portée. Les corrections à longue portée dues à la dispersion ont été prises en compte par deux approches : la DFT-D3 de Grimme [37, 77] et les fonctionnelles de la densité non-locale van der Waals (vdW-DF) vdW-OptB86b [43] et vdW-DF2 [42].

Les calculs de l'énergie d'interaction de la diatomique ont été effectués au point Γ avec la méthode d'intégration Gaussian smearing avec $\sigma = 0.001$ eV, un cut-off de l'énergie des ondes planes à 266 eV et une polarisation de spin. La super-cellule est un cube de 46 Å de coté pour minimiser l'interaction entre les diatomiques. Les distances entre l'argon et l'atome d'or varient de 3.0 à 10.0 Å.

FIGURE 5.1 – Courbes d'énergie potentielle de la diatomique Ar-Au obtenues par le méthode RCCSD(T) et différentes bases. L'énergie issue de l'extrapolation de la base à l'infini est également présentée.



Les énergies d'interaction de la diatomique ont été fittées par l'expression analytique suivante :

$$v_{diat}(r) = v_0 e^{-\alpha r} - \frac{C_6}{r^6} f_6(\beta r) - \frac{C_8}{r^8} f_8(\beta r) \quad (5.2)$$

où r est la distance inter-nucléaire ArAu et

$$f_n(r) = 1 - e^{-\beta r} \left(1 + r + \dots + \frac{(\beta r)^n}{n!} \right) \quad (5.3)$$

des fonctions d'atténuation.

La forme analytique de l'équation (5.2) est l'une des formes les plus populaires du potentiel de paire de type Buckingham avec une partie exponentielle Born-Mayer [78]. Pour réduire le caractère divergent de la partie attractive à courte distance intermoléculaire, les termes sont multipliés par les fonctions d'atténuation de Tang-Toennies [13], $f_n(r)$, qui sont proches de 1 pour un r grand et proche de 0 quand

r est minimal. Les paramètres résultants sont compilés dans le Tableau 5.1 et comparés avec des résultats expérimentaux [79, 80].

TABLE 5.1 – Paramètres des potentiels d’interaction de la molécule diatomique ArAu ($X^2\Sigma^+$) calculés par différentes méthodes et fittés par l’équation (5.2).

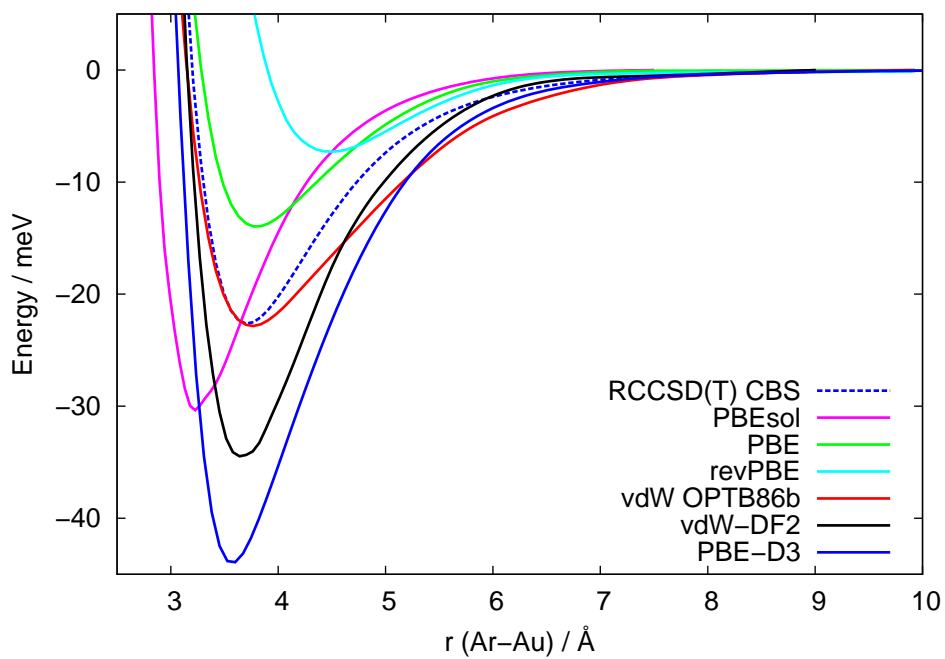
Méthode	D_e (meV)	r_{eq} (Å)	v_0 ($\times 10^6$ meV)	α (Å $^{-1}$)	C_6 (meV.Å 6)
RCCSD(T) CBS	22.639	3.711	1.7493	2.815	67008
revPBE	6.875	4.501	0.5870	2.426	99731
PBE	13.945	3.781	1.5826	2.840	20213
PBEsol	29.840	3.249	2.2964	3.224	9803
PBE-D3	43.582	3.601	3.1075	2.769	42320
vdW-OptB86b	23.232	3.781	0.3628	2.360	204816
vdW-DF2	34.413	3.650	3.1075	2.850	38099
VMI exp. [79]	18.5 ± 2^a				
REMPI exp. [80]	16.12 ± 2^a				
RCCSD(Val,T)/d-awCV ∞ Z [3]	22.91	3.711			
Méthode	C_8 ($\times 10^6$ meV.Å 8)	β (Å $^{-1}$)	RMS (meV)		
RCCSD(T) CBS	1.7374	4.660	0.008		
revPBE	0.929	5.625	0.459		
PBE	1.7429	4.690	0.210		
PBEsol	1.2044	3.958	0.342		
PBE-D3	4.8569	4.656	0.458		
vdW-OptB86b	0.6549	4.733	0.391		
vdW-DF2	3.6044	4.566	0.368		

^a D_0

Les précédentes études expérimentales sur la diatomique Ar-Au montrent que la profondeur du puits de potentiel est de $D_0 = 18.5 \pm 2$ meV. Cette valeur inclut l’énergie du point zero, et D_e devrait être égale à 20.1 ± 2 meV si on ajoute l’énergie harmonique de vibration de 3.26 meV issue des calculs RCCSD(T) CBS. Cette énergie est en bon accord avec le résultat RCCSD(T) CBS présent et celui de Gardner *et al.* [3]. La Table 5.1 et la Figure 5.2 montrent que les résultats basés sur la DFT sont essentiellement en dehors de la zone des résultats RCCSD(T). Les puits revPBE et PBE sont moins attractifs de plus de 8 meV tandis que D_e de PBEsol est trop profond de 7 meV et la distance d’équilibre r_e est trop courte de 0.5 Å. Les puits de potentiel des fonctionnelles incluant des corrections vdW, PBE-D3 et vdW-DF2 sont trop attractifs d’environ 10 meV et légèrement décalés vers une distance d’équilibre plus courte. Seule l’approche vdW-Opt86b produit des valeurs de D_e et r_e en accord avec les calculs RCCSD(T) CBS. Cependant la partie attractive du potentiel vdW-OptB86b à moyenne et longue portées décroît plus lentement que celle du potentiel RCCSD(T) CBS. Ce phénomène se voit aussi dans la grande différence entre les valeurs C_6 et C_8 issues des deux méthodes. Comme on peut le voir dans le Tableau 5.1, les valeurs PBE-D3 et vdW-DF2 du coefficient C_6 sont les plus proches

de la valeur RCCSD(T) correspondante.

Il est clairement apparent sur la Figure 5.2 que les corrections vdW à longue portée des approches vdW-Opt86b et vdW-DF2 sont plutôt différentes : la correction vdW-DF2 fonctionne dans une zone plus courte. Comme mentionné dans la référence [81], cela est peut-être dû au fait que le facteur de correction du gradient pour la fonctionnelle non-locale E_c^{nl} est deux fois plus grand pour vdW-DF2. Comme on le verra plus tard, ceci est aussi le cas pour le potentiel global d'interaction Au + surface, tout comme le potentiel de paire qui sera utilisé en dynamique moléculaire. A ce point, il doit être noté que la validation de l'approche DFT sur le système diatomique Au + Ar doit être pris avec précaution. La correction à longue portée est principalement déterminée par les coefficients de dispersion C_6 et C_8 qui ont des propriétés transférables à des modèles moléculaires étendus. Par conséquent, les différentes parties attractives à longue portée de vdW-OptB86b et vdW-DF2 pourront avoir des effets notables pour le système étendu Ar + surface. Seulement, cela n'est pas nécessairement vrai à un régime où les densités électroniques des deux monomères commencent à se chevaucher. Cela est clairement visible dans la Figure 5.2 où l'approche PBEsol échoue à donner une bonne surface d'énergie potentielle. La fonctionnelle PBEsol a été optimisée pour fournir des valeurs précises du paramètre de maille des solides à des régimes de densité variant lentement, compromettant alors la performance de la fonctionnelle pour des systèmes seulement moléculaires. Les potentiels revPBE, PBE et PBEsol dans la Figure 5.2 montrent bien l'énorme dépendance de la fonctionnelle d'échange dans la région répulsive du potentiel, dépendance adoucie quand une approche vdW-DF est utilisée. C'est un argument clair pour retenir seulement l'utilisation des méthodes vdW-DF pour la détermination des potentiels d'interaction et de paire. Une autre raison pour limiter l'utilisation des résultats du complexe Au + Ar pour obtenir le potentiel paire est sa nature open-shell comme nous allons le voir dans la suite.

FIGURE 5.2 – Surface d'énergie potentiel de la diatomique Ar-Au dans l'état fondamental $X^2\Sigma^+$.

Chapitre 6

Interaction atome surface Ar+Au(111)

6.1 Tests préliminaires

Dans le but d'estimer la performance des traitements DFT sur la détermination de l'interaction entre un atome d'argon avec une surface d'or, un premier test comparatif a été effectué pour la surface Au(111). Cette surface a été modélisée par une tranche de 3 couches d'atomes organisés en cristal cubique à face centrée coupé suivant le plan (111). Une super-cellule 2×2 avec un espace vide de 25 Å suivant l'axe z a été utilisée pour minimiser l'interaction entre les images périodiques de l'atome d'argon dans toutes les directions. Le cut-off en énergie des ondes planes est fixé à 266 eV, la grille d'intégration dans l'espace réciproque Monkhorst-pack $8 \times 8 \times 1$ est utilisée avec la méthode d'intégration Methfessel-Paxton smearing au premier ordre avec $\sigma = 0.01$ eV. Le paramètre de maille de la tranche utilisé est celui optimisé pour le corps du solide pour chaque fonctionnelle de la densité. Cependant la fonctionnelle vdW-DF2 ne parvient pas à reproduire le paramètre de maille expérimental de l'or, nous avons donc employé la valeur de $a = 4.0786$ Å [82] mesurée par diffraction aux rayons x pour les calculs liés à la fonctionnelle vdW-DF2. Pour chaque calcul, un atome d'argon est approché à la verticale le site d'adsorption *atop* de la surface. La distance d'approche varie de 2.8 à 12.0 Å. La relaxation structurale de la surface ainsi que celle des atomes d'or situés en dessous de l'atome d'argon n'ont pas été incluses du fait de leur très faible amplitude et de leur faible influence sur le potentiel d'interaction.

Les paramètres de maille optimisés en DFT pour la surface d'or sont cohérents avec les précédents résultats obtenues par différentes équipes. De manière générale Zolyomi [83] avec PBE et Guan [84] avec la LDA ont déterminé des paramètres de maille supérieurs de 1 % par rapport au paramètre de maille expérimental pour l'or en utilisant des cellules avec un nombre d'atomes et de points dans l'espace réciproque beaucoup plus important. Tandis qu'expérimentalement Nichols *et al.* [85] n'ont mesuré aucune relaxation pour la surface Au(111) par rapport au paramètre de maille expérimental. Les résultats des calculs de physisorption VASP ont été interpolés à l'aide de la fonction analytique suivante :

$$V_{surf}(Z) = V_0 e^{-\gamma Z} - \frac{C_3}{(Z - Z_0)^3} \quad (6.1)$$

où Z est la distance entre l'atome Ar et l'atome d'or en position *atop* de la surface Au(111), et Z_0 la position du plan de référence. Les résultats sont présentés sur la Figure 6.1 avec les paramètres correspondants affichés dans le Tableau 6.1.

TABLE 6.1 – Paramètres de maille cubique optimisés et paramètres des fits des potentiels pour l'interaction globale Ar + Au(111) par l'équation (6.1). Ces potentiels ont été calculés à l'aide de différentes méthodes DFT pour la super-cellule 2×2 à 3 couches et en considérant le site d'adsorption *atop*.

Méthode	a (Å)	D_e (meV)	Z_{eq} (Å)	V_0 ($\times 10^6$ meV)	γ (Å ⁻¹)	C_3 (meV.Å ³)	Z_0 (Å)	RMS (meV)
PBE	4.18	10.24	4.312	1.176	2.84	422	1.325	0.50
PBEsol	4.10	13.61	3.800	13.16	3.67	142	2.021	0.13
PBE-D3	4.11	135.68	3.518	3.541	2.87	2309	1.501	0.63
vdW-OptB86b	4.13	126.87	3.549	0.864	2.57	4598	0.794	0.90
vdW-DF2	4.35 ^a	100.36	3.685	5.001	2.92	1659	1.679	1.35
Th. [86]		90.9	2.19					
Th. [2]		100.	1.91					
Th. [1]		85.1	2.08			1811	0.145	
Th. [9]						1768	0.189	
Th. [87]						1847		
Exp. [85]	0%							
Th. DFT	1% [84]							

^a La valeur du paramètre de maille utilisé pour les calculs présents est de 4.08 Å [82].

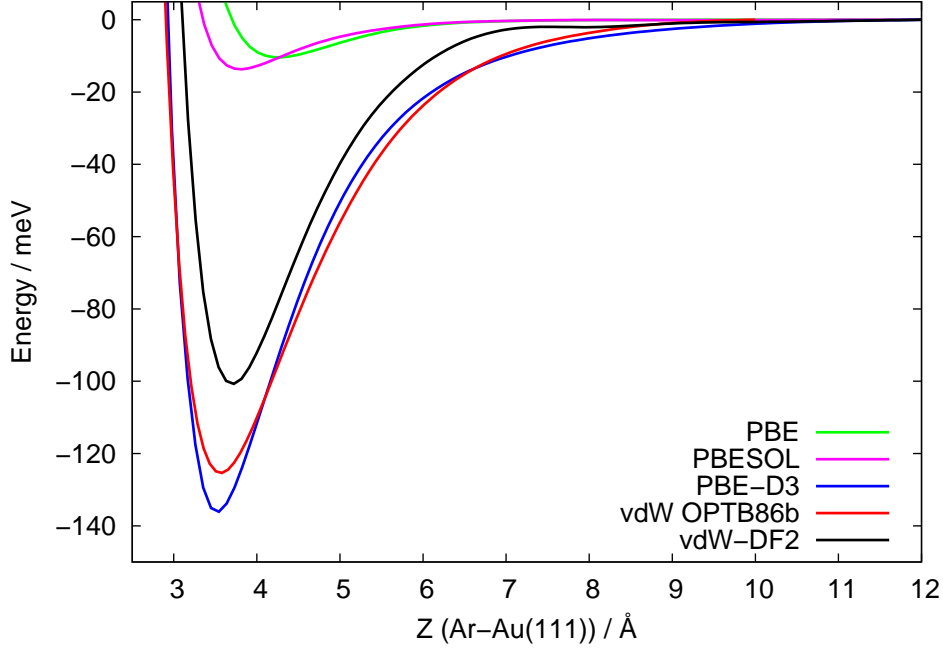
Les résultats de ce travail ont été comparés avec les études pionnières dans lesquelles le coefficient vdW C_3 a été déterminé en termes de polarisabilité dynamique de l'adatome et de la fonction diélectrique dynamique linéaire du substrat. Dans le travail de Bruch [87], plusieurs paramètres C_3 ont été évalués pour différents systèmes adatome-substrat en utilisant les valeurs de réponse expérimentale. Au contraire, Chizmeshya, Zaremba et Kohn [9, 1, 2] ont développé leurs théories pour déterminer les paramètres de physisorption à partir de données expérimentales. Ensuite, Tang et Toennies [86] ont amélioré le modèle du potentiel de physisorption proposé par

Chizmeshya et Zaremba en utilisant des fonctions d'atténuation pour mieux connecter les régions attractive et répulsive du potentiel. Ils ont alors redéterminé les C_3 avec leur modèle.

A partir des résultats de la Figure 6.1 et du Tableau 6.1, il est clair que les fonctionnelles sans correction vdW PBE et PBEsol ne sont pas suffisantes pour décrire l'interaction Ar-Au(111) comme les résultats de la Ar-Au l'ont déjà démontré. Les traitements PBE-D3 et ceux basés sur les méthodes vdW-DF produisent des paramètres en bon accord avec les résultats précédents de Chizmeshya et Zaremba [2, 1], Zaremba et Kohn [9], Bruch [87], et Tang et Toennies [86] à l'exception des paramètres géométriques Z_{eq} et Z_0 qui sont supérieurs de 1 Å. Cependant on peut noter que la différence $Z_{eq} - Z_0$ est comparable. L'approche vdW-DF2 donne les paramètres les plus proches des données précédentes, surtout concernant la profondeur du puits et le paramètre de dispersion C_3 , même si cette méthode ne parvient pas à reproduire correctement le paramètre de maille de l'or. L'analyse comparative de Chen *et al.* [88] montre que la fonctionnelle vdW-DF2 prodigue des distances d'équilibre, des énergies d'adsorption et des énergies de vibration en bon accord avec les données expérimentales pour plusieurs systèmes atomes de gaz rares + métaux, sans inclure la paire Ar + surface d'or. La fonctionnelle vdW-OptB86b produit une valeur plus raisonnable du paramètre de maille de l'or, mais l'accord des paramètres du potentiel d'interaction avec les valeurs reportées est moins bon.

L'approche PBE-D3 mène au minimum de potentiel le plus profond, mais les paramètres géométriques et le coefficient de dispersion C_3 obtenus sont proches des résultats vdW-DF2. Jordan et ses collaborateurs ont aussi démontré la bonne performance des méthodes DFT incluant les corrections vdW, comme la méthode non locale optPBE-vdW pour traiter les effets de dispersion sur les surfaces [89]. Sur la base de cette analyse, les approches avec les fonctionnelles vdW-DF2 et vdW-Opt86b ont été choisies pour la détermination des potentiels de paire pour la dynamique moléculaire.

FIGURE 6.1 – Potentiels d’interaction globale Ar + Au(111) obtenus par différentes méthodes DFT pour la super-cellule 2×2 à 3 couches et en considérant le site d’adsorption *atop*.



6.2 Corrugation

La corrugation du potentiel d’interaction a aussi été examinée pour les surfaces Au(111) et Au(100) en utilisant les approches vdW-DF2 et vdW-OptB86b. Dans ce but, une super-cellule plus large, 3×3 et 4 couches, a été utilisée. Les atomes de la surface sont organisés suivant un cristal cubique à face centrée coupé à partir des plan (111) et (100) pour Au(111) et Au(100) respectivement. Quatre sites d’adsorption remarquables ont été étudiés pour la surface Au(111) (*hcp*, *fcc*, *bridge* et *atop*), de même que trois sites d’adsorption remarquables pour la surface Au(100) (*hollow*, *bridge* et *top*). Ces différents sites sont présentés dans la Figure 6.2.

Contrairement aux études théoriques précédentes définissant la position *atop* comme le site le plus stable pour la plupart des atomes de gaz rares sur les surfaces métalliques [88, 90], le site *hollow* est déterminé comme le plus attractif pour l’ad-

sorption de l'atome d'argon à la fois sur les surfaces Au(111) et Au(100). Cependant, comme montré dans la référence [88], l'utilisation de fonctionnelles vdW non-locales réduit considérablement la corrugation du potentiel d'interaction en comparaison des approches LDA ou DFT-D2. Comme on peut le voir sur la Figure 6.3, l'énergie de corrugation est inférieure à 2 meV pour la surface Au(111) tandis qu'elle est supérieure pour la surface Au(100). Ce résultat était prévisible du fait que la surface Au(100) est plus rugueuse que la surface Au(111). La différence d'énergie d'adsorption entre les sites *atop* et *hollow* avec la surface Au(100) atteint 7 meV avec la fonctionnelle vdW-OptB86b. Cependant, cette différence correspond à peine à $\approx 5\%$ de l'énergie totale d'adsorption. L'application de la méthode d'incrément au niveau CCSD(T) sur le système Xe+Mg(0001) [91, 92] a mis en lumière que la perturbation liée à l'approche de l'atome Xe sur la surface est d'avantage écrantée quand il s'adsorbe sur le site *atop*, ce phénomène n'existant pas pour le site *fcc*. Pour ce système également, la différence entre les énergies d'adsorption des sites *top* et *hollow* est faible (5 meV et $\approx 6\%$ de l'énergie totale d'interaction). Ces faibles différences proviennent de compensation entre la réduction de la répulsion de Pauli et de l'augmentation de l'attraction liée à la dispersion pour le site *atop*.

A partir de ces potentiels d'interaction globale ainsi déterminés, nous allons extraire les potentiels de paire qui serviront à déterminer les forces pour la dynamique moléculaire.

FIGURE 6.2 – Sites d'adsorption remarquables des surfaces Au(111) et Au(100).

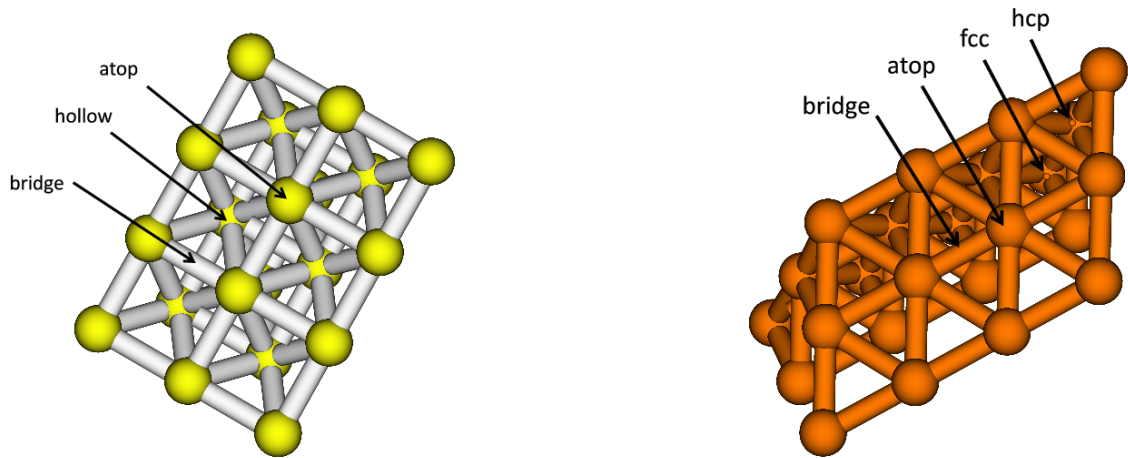


FIGURE 6.3 – Corrugation du potentiel d'interaction pour l'adsorption d'un atome d'argon sur la surface Au(111). Les calculs ont été effectués pour une super-cellule 3×3 avec 4 couches. Pour chaque courbe, la référence énergétique correspond à la profondeur du puits du site *atop*, c'est-à-dire $D_e = 130.455$ meV (vdW-OptB86b) et $D_e = 101.318$ meV (vdW-DF2).

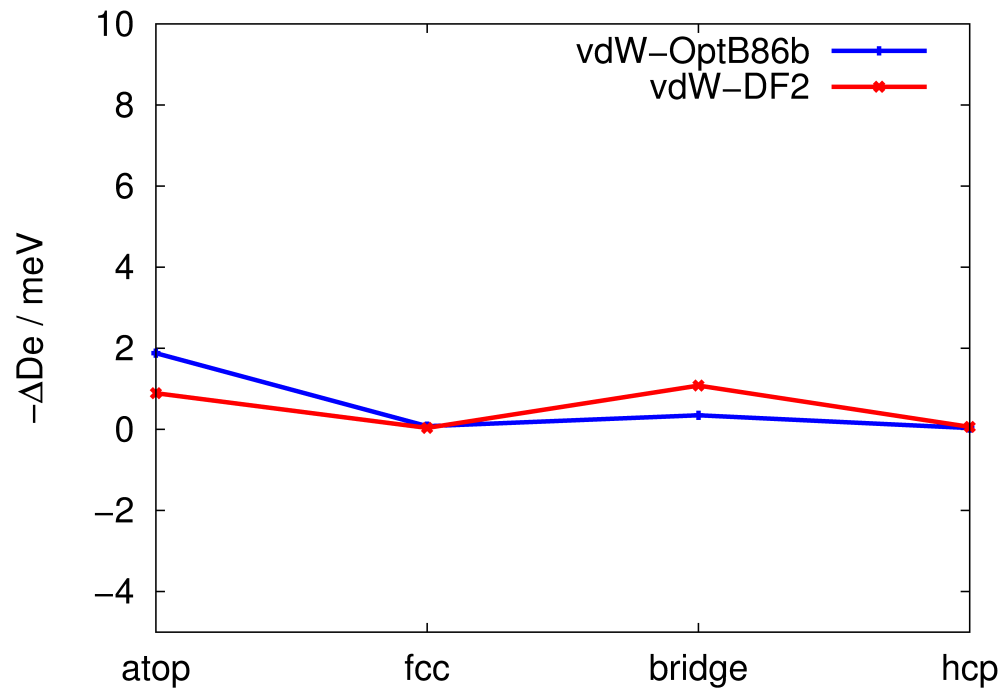
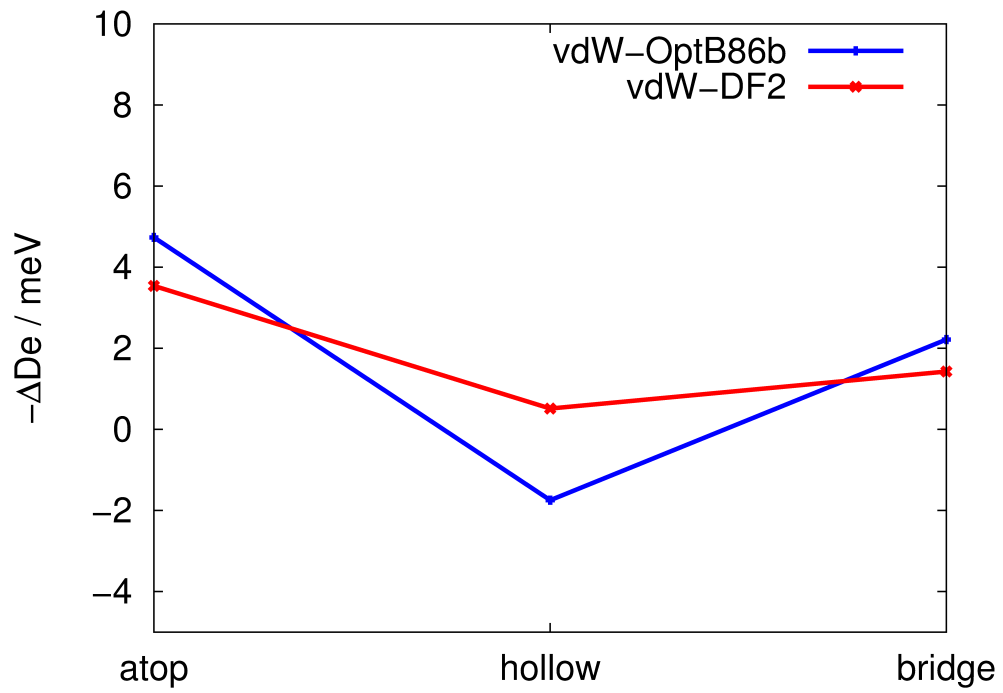


FIGURE 6.4 – Corrugation du potentiel d'interaction pour l'adsorption d'un atome d'argon sur la surface Au(100). Les calculs ont été effectués pour une super-cellule 3×3 avec 4 couches. Pour chaque courbe, la référence énergétique correspond à la profondeur du puits du site *atop*, c'est-à-dire $D_e = 130.455$ meV (vdW-OptB86b) et $D_e = 101.318$ meV (vdW-DF2).



Chapitre 7

Potentiers de paire Ar-Au

7.1 Approches périodiques

Une fois que le potentiel d'interaction global a été déterminé et validé, le potentiel de paire peut être extrait pour les simulations de dynamique moléculaire. Nous avons décomposé le potentiel d'interaction V_{surf} en une somme de potentiels de paire v_{paire} selon l'équation suivante :

$$V_{surf}(\{r_i\}; Z) \approx \sum_i^{n_{at}^{cluster}} v_{paire}[r_i(Z)] = \sum_i^{n_{at}^{cluster}} v_0 e^{-\alpha r_i} - \frac{C_6}{r_i^6} - \frac{C_8}{r_i^8} \quad (7.1)$$

où Z correspond à la hauteur verticale de l'atome d'argon au-dessus du plan de base du substrat d'or. Ce plan contient les atomes d'or situés dans la couche supérieure de la surface. Le terme r_i est défini comme la distance entre l'atome d'argon et le $i^{\text{ème}}$ atome d'or avec une dépendance paramétrique en Z :

$$r_i(Z) = \sqrt{x_i^2 + y_i^2 + (Z + z_i)^2} \quad (7.2)$$

avec $\{x_i, y_i, z_i\}$ les coordonnées cartésiennes de l'atome d'or i . Dans la suite, la dépendance paramétrique en Z des distances r_i sera omise. Les paramètres v_0 , α et C_6 ont été ajustés de manière à ce que le potentiel total V_{surf} corresponde aux énergies d'interaction vdW-OptB86b ou vdW-DF2 obtenus pour la super-cellule la plus grande.

Nous avons montré dans la partie précédente que la corrugation potentielle des surfaces Au(111) et Au(100) pouvait être ignorée et que ces deux surfaces ont des énergies d'adsorption comparables. Des travaux précédents ont montré que la surface Au(111) est la plus stable [93, 94, 95, 96, 97]. Sur ces considérations, le potentiel de

paire v_{paire} pouvant être choisi pour les simulations de dynamique moléculaire a été déterminé comme une moyenne des potentiels de paire associés aux sites d'adsorption remarquables de la surface Au(111). De manière spécifique le potentiel moyen a été obtenu en utilisant leur poids géométrique dans la cellule unitaire,

$$v_{moy} = \frac{v_{top} + v_{hcp} + v_{fcc} + 2v_{bridge}}{5} \quad (7.3)$$

Un cluster de 3 couches composé de 147 atomes représentant la surface Au(111) a été choisi pour la décomposition, après avoir vérifié que cela produit des v_{paire} convergés à moins de 0.1 meV, (moins de 1% de la profondeur du puits). Un cluster avec plus d'atomes et des couches supplémentaires n'est donc pas nécessaire. Nous avons aussi testé la performance de la fonction utilisée pour fitter le potentiel diatomique (voir l'équation (5.2)) :

$$V_{surf}(\{r_i\}; Z) \approx \sum_i^{n_{at}^{cluster}} v_{paire}(r_i) = \sum_i^{n_{at}^{cluster}} v_0 e^{-\alpha r_i} - \frac{C_6}{r_i^6} f_6(\beta r_i) - \frac{C_8}{r_i^8} f_8(\beta r_i) \quad (7.4)$$

avec Z définie comme dans l'équation (7.2). Seuls les potentiels d'interaction globale vdW-OptB86b et vdW-DF2, avec l'atome d'argon approchant en site *hcp*, ont été décomposés à l'aide de la forme (7.4). Nous avons aussi testé le fait que l'addition d'un terme en C_{10}/r^{10} dans l'équation (7.4) est inutile, réduisant le RMS du fit de moins de 0.1 meV seulement. De plus les valeurs des coefficients C_{10} optimisés se sont trouvés être négligeables (de l'ordre de 0.1 meV. Å¹⁰), modifiant la profondeur du puits des potentiels de paire de moins de 0.01 meV.

TABLE 7.1 – Paramètres des potentiels de paire correspondant à la forme analytique de l'équation (5.2).

Méthode	D_e (meV)	r_{eq} (Å)	v_0 ($\times 10^6$ meV)	α (Å ⁻¹)	C_6 (meV.Å ⁶)	C_8 ($\times 10^6$ meV.Å ⁸)	β (Å ⁻¹)	RMS (meV)
<i>hcp</i> vdW-OptB86b	15.435	4.0911	1.3239	2.569	99343	1.8447	4.444	1.651
ave. vdW-OptB86b	13.792	4.2190						
<i>hcp</i> vdW-DF2	12.317	4.2237	3.5925	2.864	44999	2.4813	4.864	1.745
ave. vdW-DF2	12.605	4.2010						
CCSD(T)/AV5Z	13.606	4.1014	2.8611	2.867	58927	1.8879	5.820	0.011 (0.7) ^b
PBE0 SAPT/AV5Z	18.513	3.9030	2.9715	2.933	62185	1.7786	4.478	0.067 (1.0) ^b
dlIDF(Au ₂)+D _{as}	11.360	4.2848	16.230 ^a	3.3562 ^a	76785	1.0669	3.051	0.969 ^a (0.8) ^b
dlIDF(Au ₄)+D _{as}	10.335	4.3014	5.7663 ^a	3.0899 ^a	76785	1.0669	3.051	0.830 ^a

^a Seule la partie répulsive a été fittée.

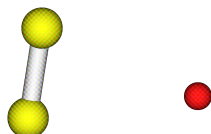
^b Estimation des effets liés à l'incomplétude de la base à la géométrie du minimum du potentiel en meV.

7.2 Approches à l'aide d'un cluster : la méthode dlDF+D_{as}

Les potentiels de paire ont aussi été obtenus en suivant la stratégie *ab initio* développée par Lara-Castells et ses collaborateurs pour calculer très précisément des potentiels adsorbat-surface dominés par des effets van der Waals [81, 98, 99, 46]. Comme l'ont proposé Lara-Castells *et al.* [46, 81, 98, 99], l'approche dlDF+D_{as} peut aussi être appliquée en déterminant des paramètres de dispersion D_{as} sur des modèles de cluster de surface de plus en plus grands jusqu'à convergence. La stratégie proposée introduit aussi un schéma pour paramétrer l'interaction de dispersion (appelée D_{as}^{*} incrémental) en calculant les termes de dispersion à deux ou trois-corps au niveau CCSD(T) via la méthodes des incréments [81, 98, 99, 46]. L'efficacité de l'approche périodique dlDF + D_{as}^{*} repose sur les propriétés de transférabilité des coefficients de dispersion quand on augmente la taille du cluster de surface et sur la nature à courte-portée de la contribution de la corrélation sans dispersion. Des travaux précédents ont concerné les substrats TiO₂(110), graphene et graphite, et c'est la première fois qu'une surface métallique est considérée.

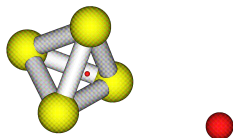
Pour des raisons pratiques liées à la dynamique moléculaire, des potentiels de paire sont préférés dans un premier temps. La procédure a donc été simplifiée par rapport aux études précédentes [81, 98, 99, 46]. Le potentiel de paire peut être décomposé en une somme de termes répulsif et attractif. La partie attractive du potentiel d'interaction Ar+Au est principalement due à la dispersion tandis que l'interaction sans dispersion est répulsive à courte portée. Comme discuté dans les références [46, 81, 98, 99], la contribution de la corrélation sans dispersion est répulsive à courte portée. Cet effet répulsif peut être expliqué par la troncature de l'espace de corrélation pour chaque sous-système. Dans l'atome Ar libre, les électrons sont corrélés à partir de leurs excitations dans les orbitales virtuelles. Pour l'atome en interaction avec le cluster, une partie de l'espace des orbitales virtuelles disponible est bloqué par les orbitales localisées des atomes d'or.

FIGURE 7.1 – Modèle structurel considéré pour l’interaction de l’atome Ar avec le cluster Au_2 . La longueur de la liaison Au_2 a été fixée à sa valeur d’équilibre de 2.5080 Å.



Dans ce travail les calculs dIDF ont été effectués pour deux complexes, $\text{Au}_2 + \text{Ar}$ et $\text{Au}_4 + \text{Ar}$ avec les bases aug-cc-pVnZ (Ar) et aug-cc-pVnZ-PP (Au) pour $n = 3$ et 5, respectivement [74, 76, 100]. Les bases aug-cc-pV5Z (Ar) et aug-cc-pV5Z-PP (Au) seront nommées AV5Z pour la suite. Pour le complexe $\text{Au}_2 + \text{Ar}$, la distance de la liaison Au_2 a été fixée à la géométrie d’équilibre, et la configuration en forme de T a été utilisé en faisant varier la distance Z entre l’atome d’argon et le centre de la liaison Au_2 (voir la Figure 7.1).

FIGURE 7.2 – Modèle structurel considéré pour l’interaction de l’atome Ar avec le cluster Au_4 . La longueur de la liaison Au-Au a été fixée à 3.2595 Å, avec les 4 atomes d’or formant un tétraèdre régulier.



Pour le complexe $\text{Au}_4 + \text{Ar}$, le cluster d’or a été modélisé par un tétraèdre régulier (voir la Figure 7.2), et la distance Z va de l’atome d’argon au centre de la base triangulaire du tétraèdre. Pour les deux clusters, les énergies dIDF ont été décomposées et ensuite interpolées par des potentiels de paire répulsifs comme vu dans l’équation

(7.1) :

$$V_{cluster}(\{r_i\}; Z) \approx \sum_i^{n_{at}cluster} v_{pair}(r_i) = \sum_i^{n_{at}cluster} v_0 e^{-\alpha r_i} \quad (7.5)$$

avec Z définie par l'équation (7.2).

Ensuite, la dispersion a été incluse dans le potentiel de paire via la forme effective inter-atomique D_{as} suivante :

$$D_{as} = \sum_i^{n_{at}cluster} -\frac{\sqrt{C_6^{Ar}C_6^{Au}}}{r_i^6} f_6\left(\sqrt{\beta^{Ar}\beta^{Au}}r_i\right) - \frac{\sqrt{C_8^{Ar}C_8^{Au}}}{r_i^8} f_8\left(\sqrt{\beta^{Ar}\beta^{Au}}r_i\right) \quad (7.6)$$

où r_i est la distance inter-nucléaire entre l'atome d'argon et le $i^{\text{ème}}$ atome d'or de la surface. Cette forme de fonction s'est montrée très efficace pour reproduire les contributions de type dispersion de la corrélation inter-monomères, calculées au niveau CCSD(T) via l'application de la méthode des incréments [46, 81, 98, 99]. La réduction effective des termes de dispersion à deux-corps de l'équation (7.6) en incluant les termes à trois-corps a déjà été considérée [81, 98] et il a été montré que les fonctions d'atténuation et les paramètres C_8 y jouent un rôle. Les effets d'écrantage ont aussi été analysés pour l'interaction Ag₂/graphene, montrant qu'ils mènent à une réduction effective des termes incrémentaux à deux-corps d'environ 1%. Pour l'interaction He/TiO₂(110) [46], il a été trouvé qu'un terme additionnel C_{10}/r^{10} était nécessaire pour prendre en compte l'interaction des atomes des couches inférieures de la surface si les facteurs d'atténuation sont ignorés. Ces études montrent que les fonctions d'atténuation sont utiles pour prendre en compte de manière effective l'écrantage ainsi que les termes de dispersion à trois-corps. De plus, les contributions totales de la corrélation inter-monomères (deux + trois-corps) sont en bon accord avec ceux issus de calculs SAPT(DFT) [46, 98].

Les paramètres D_{as} , $(C_6^{Ar}C_6^{Au})^{1/2} = 76785 \text{ meV.}\text{\AA}^6$, $(C_8^{Ar}C_8^{Au})^{1/2} = 1.0669 \times 10^6 \text{ meV.}\text{\AA}^8$ et $(\beta^{Ar}\beta^{Au})^{1/2} = 3.051 \text{ \AA}^{-1}$ ont été obtenus en fittant les énergies SAPT $E_{disp}^{(2)} + E_{x-disp}^{(2)}$. Les calculs SAPT ont été effectués sur le système Ar + Au₂ en utilisant la fonctionnelle PBE0 [39] pour les monomères et la base AV5Z. L'approche SAPT-PBE0 a été choisie pour extraire les énergies de dispersion sur la base des résultats obtenus pour l'interaction He/TiO₂(110) [46] qui ont révélé un bon accord avec ceux déterminés au niveau CCSD(T). Nous avons vérifié que l'extrapolation des résultats vers la limite CBS n'améliore pas les valeurs des paramètres D_{as} AV5Z

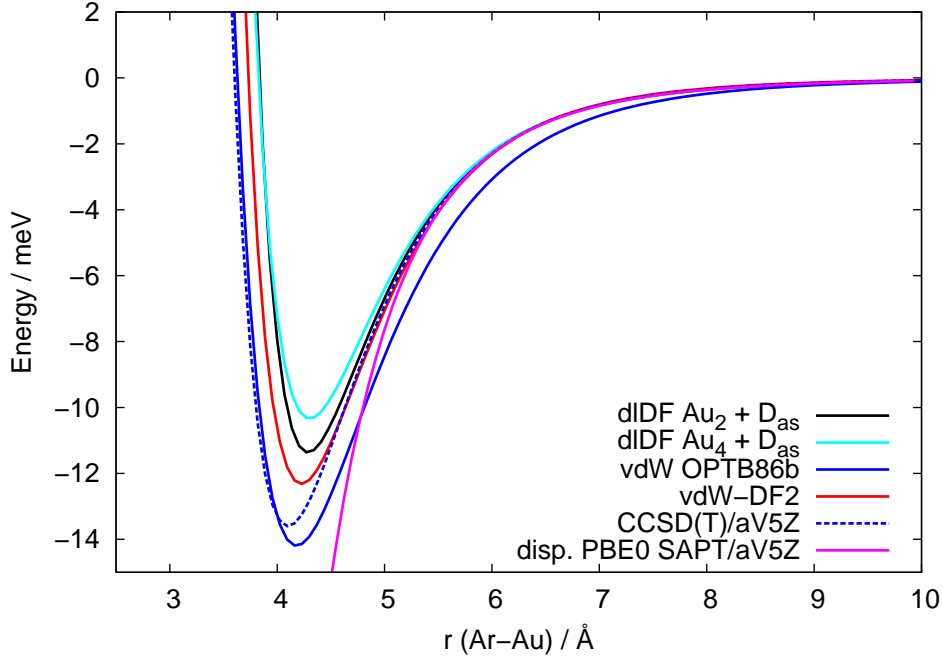
présents. Par exemple, le coefficient C_6 à la limite CBS diffère de moins de 0.1% des valeurs AV5Z. Les paramètres D_{as} calculés ont été combinés avec les potentiels de paires répulsifs dlDF pour reproduire les interactions $\text{Au}_2 + \text{Ar}$ et $\text{Au}_4 + \text{Ar}$ donnant les potentiels de paire dlDF(Au_2)+ D_{as} et dlDF(Au_4)+ D_{as} . La paramétrisation D_{as} a aussi été employée pour estimer les énergies de dispersion pour le système $\text{Au}_4 + \text{Ar}$. Ces énergies de dispersion sont dans un accord autour de 2% avec celles directement calculées par l’approche SAPT-PBE0.

En utilisant les paramètres D_{as} de Pernal *et al.* [45] pour l’atome d’argon, on a pu obtenir les paramètres pour l’or : $C_6(\text{Au}) = 192.73 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^6$, $C_8(\text{Au}) = 1619.4 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^8$, et $\beta(\text{Au}) = 2.681 \text{ \AA}^{-1}$. La valeur de C_6 se compare très bien avec celle calculée par Hatz *et al.* [101] de $215.53(33) \text{ eV} \cdot \text{\AA}^6$ à partir de la partie isotropique de l’interaction $\text{Au}_2\text{-Au}_2$. Cette valeur est aussi cohérente avec la valeur de $220.2(33) \text{ eV} \cdot \text{\AA}^6$ extraite par Tonigold et Groß[102] d’énergies d’adsorption de petites molécules aromatiques sur la surface $\text{Au}(111)$, calculées par DFT avec des corrections semi-empiriques des effets de dispersion. Cependant, notre coefficient C_6 calculé est en désaccord total avec le paramètre de Grimme [37] de $615 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^6$ pour la paramétrisation D_2 . Des calculs CCSD(T)/AV5Z ont aussi été effectués sur le système $\text{Au}_2 + \text{Ar}$, les potentiels d’interaction résultant ont été décomposés suivant l’équation 7.4.

7.3 Résultats

La principale conclusion tirée de la comparaison des potentiels de paire est que les approches vdW-DF2 et dlDF+ D_{as} donnent des potentiels de paires très similaires malgré le fait que ces deux méthodes soient très différentes. Par exemple, les paramètres C_6 et C_8 de la fonctionnelle D_{as} sont du même ordre que les paramètres de la fonctionnelle non-locale vdW-DF. En particulier, la valeur du coefficient C_6 D_{as} est encadrée par celles des C_6 vdW-DF2 et vdW-OptB86b. En fait, quand on compare les coefficients C_6 et C_8 provenant de la paramétrisation D_{as} et ceux évalués par le fit des énergies d’interaction totale (voir le Tableau 7.1), on doit prendre en compte le fait que la première méthode inclue seulement les effets de la dispersion tandis que les deuxièmes peuvent inclure d’autres contributions d’énergies attractives. Ces contributions sont englobées dans l’approche dlDF et conduisent à une réduction effective des termes d’interaction répulsifs.

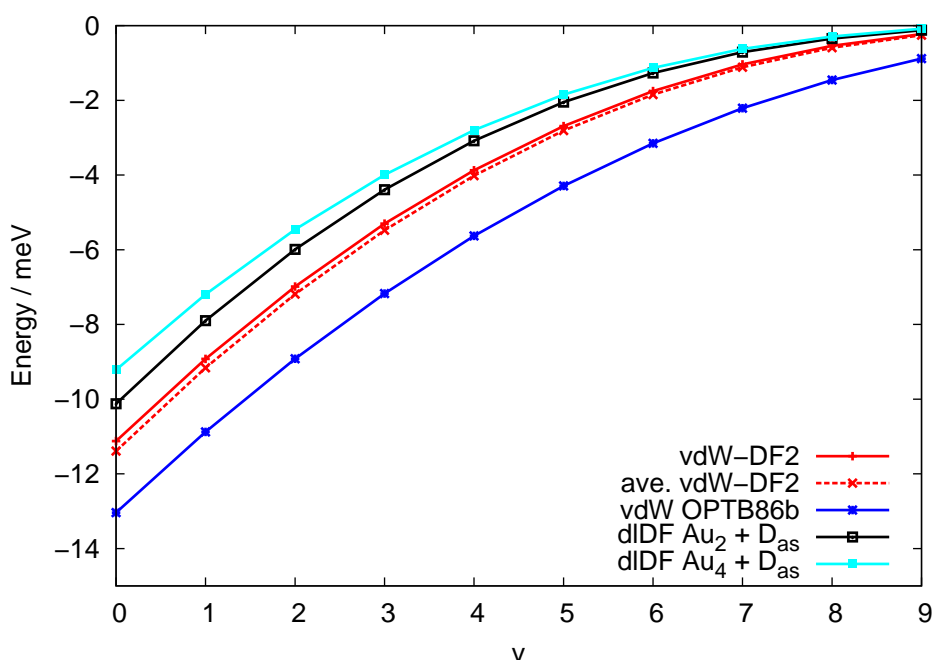
FIGURE 7.3 – Potentiels de paire obtenus à partir des calculs dIDF+ D_{as} pour les complexes $Au_2 + Ar$ et $Au_4 + Ar$ complexes, des calculs CCSD(T) pour le cluster $Au_2 + Ar$, et à partir des résultats de vdW-OptB86b et vdW-DF2 pour le système $Au(111) + Ar$ (voir aussi la Table 7.1). La courbe de l'énergie déterminée à l'aide de l'approche SAPT-PBE0 est également tracée à titre de comparaison.



Ensuite, la convergence des paramètres du potentiel de paire répulsif des calculs dIDF est pratiquement atteinte pour le cluster Au_2 , car les calculs dIDF sur le complexe $Ar + Au_4$ donnent des résultats très similaires. Le potentiel de paire extrait des calculs $Ar + Au_4$ est légèrement plus répulsif au minimum du potentiel (voir la Figure 7.3). Notons cependant que la différence d'énergie est deux fois plus grande que le RMS du fit (environ 1 meV, voir la Table 7.1). Les différences d'énergie entre les énergies d'interaction vdW-DF2 et dIDF+ D_{as} sont aussi du même ordre de grandeur que le RMS des énergies d'interaction vdW-DF2 (environ 2 meV, voir la Table 7.1). Les erreurs introduites par l'utilisation d'une base incomplète (environ 1 meV au minimum), ainsi que celles liées aux calculs VASP (moins de 1 meV) doivent aussi être prises en compte.

Enfin, comparée aux résultats CCSD(T) et SAPT-PBE0, la partie à longue portée produit par le traitement vdW-OptB86b diminue trop lentement.

FIGURE 7.4 – Niveaux d'énergie vibrationnelle (en meV) associés aux potentiels de paire calculés dans ce travail (voir aussi la Table 7.1).



Les énergies des états liés des noyaux associés aux différents potentiels de paire peuvent aussi nous guider sur l'analyse de leurs comparaisons car elles sont le résultat d'un équilibre entre les régions attractives et répulsives des potentiels. Les niveaux d'énergies de vibrations des potentiels de paire ont été calculés jusqu'à $v = 9$ par l'algorithme de Cooley implémenté dans le code NUMEROV [103]. La Figure 7.4 présente les énergies des états vibrationnels liés en fonction du nombre quantique de vibration v . Ces énergies de vibrations sont en meV, et l'énergie de référence correspond à l'énergie de dissociation du potentiel. Nous pouvons noter que les deux potentiels associés à la méthode vdW-dF2 fournissent des énergies de vibration quasi identiques. Tous les profils d'énergie de vibration ont un comportement parallèle jusqu'à $v = 3$ à l'exception du profil dIDF[Au₄]+D_{as}. Les énergies de vibration de

vdW-DF2 et dIDF[Au₄]+D_{as} sont les plus proches, confirmant que les potentiels de paire sont en très bon accord comme confirmé par les résultats du Tableau 7.1 et de la Figure 7.3.

7.4 Reconstruction des potentiels de surface

Dans le but d'examiner la qualité des potentiels de paire calculés, les potentiels d'interaction globaux gaz/surface ont été reconstruits en approchant un atome d'argon au dessus du site d'adsorption *hcp* de la surface Au(111). La surface semi-infinie est modélisée par un cluster composé de 3 couches avec un total de 147 atomes. Nous avons vérifié que l'addition de couches supplémentaires ne modifie les potentiels recomposés, la convergence est donc atteinte. La Figure 7.5 présente les potentiels globaux recomposés comparés aux potentiels d'interaction calculés précédemment.

FIGURE 7.5 – Potentiels d'interaction globaux recomposés Ar-Au(111) pour l'atome d'argon s'approchant à la verticale du site *hcp*. Un cluster à 3 couches comprenant 147 atomes a été utilisé. Les potentiels de paire dIDF+D_{as} et vdW-DF sont testés (voir la Table 7.2). Les marqueurs correspondent aux résultats des calculs VASP.

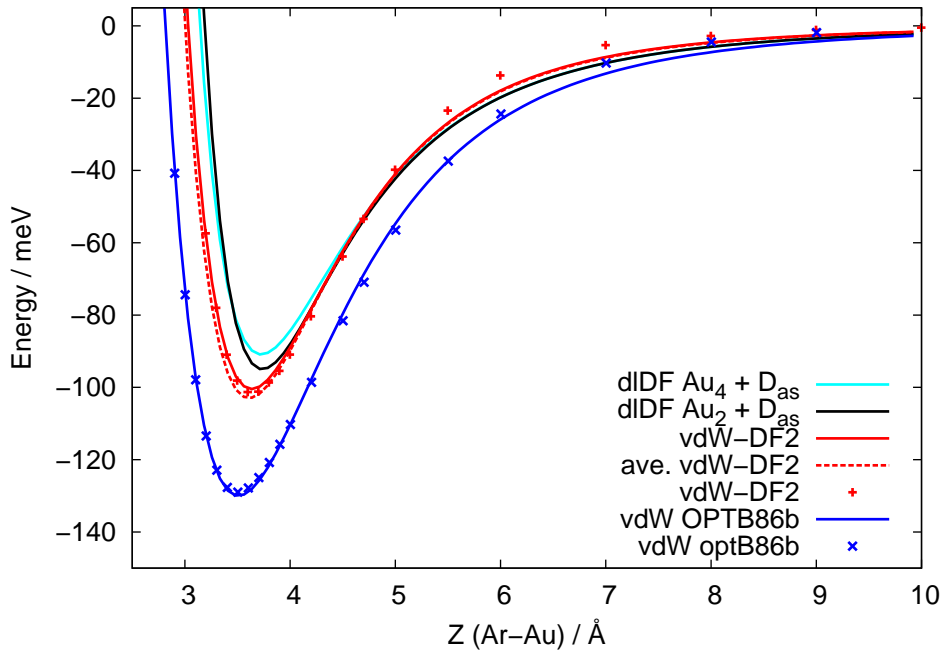


TABLE 7.2 – Potentiels d’interaction recomposés pour un site d’adsorption *hcp* et un cluster d’or (3 couches et 147 atomes) pour modéliser la surface Au(111). Les potentiels de paire ont été construits à l’aide des données collectées dans la Table 7.1 et de la fonction de l’équation (5.2). Le paramètre expérimental de la maille cubique, $a = 4.0786 \text{ \AA}$ [82] a été utilisé, sauf dans la cas du potentiel vdW-OptB86b pour lequel le paramètre de maille a calculé a été employé (voir la Table 6.1).

Méthode	D_e (meV)	Z_{eq} (Å)	V_0 ($\times 10^6$ meV)	γ (Å $^{-1}$)	C_3 (meV.Å 3)	Z_0 (Å)	RMS (meV)
points <i>hcp</i> vdW-OptB86b	130.455	3.4987	1.2377	2.5687	2845	1.3460	2.488
recompo <i>hcp</i> vdW-OptB86b	131.117	3.4793	1.2211	2.5994	2946	1.2758	1.822
ave. <i>hcp</i> vdW-OptB86b ^a	132.400	3.5045	1.0037	2.5082	3173	1.2722	1.696
points <i>hcp</i> vdW-DF2	101.318	3.6321	3.6747	2.8627	1695	1.6369	2.626
recompo <i>hcp</i> vdW-DF2	101.751	3.6070	4.3032	2.9385	1645	1.6179	1.376
ave. <i>hcp</i> vdW-DF2 ^a	103.839	3.5865	4.1687	2.9349	1652	1.6154	1.293
recompo <i>hcp</i> dlDF(Au $_2$)+D $_{as}$	95.070	3.7278	6.9416	3.0610	1811	1.5359	0.606
recompo <i>hcp</i> dlDF(Au $_4$)+D $_{as}$	91.104	3.7143	3.8100	2.9023	1867	1.4933	0.671

^a évalués sans inclure les fonctions d’atténuation.

Afin de faciliter la comparaison, les potentiels recomposés ont été interpolés par l’équation (6.1). Les paramètres résultants ont été compilés dans le Tableau 7.2 avec les données du Tableau 6.1 pour les comparer plus facilement. Les comparaisons des résultats du Tableau 7.2 et de la Figure 7.5 nous montrent que les qualités des potentiels de paire dlDF+D $_{as}$ et vdW-DF2 sont bonnes. Les courbes recomposées obtenues à partir des potentiels de paire dlDF+D $_{as}$ sont remarquablement proches et très similaires aux courbes d’énergies potentielles recomposées vdW-DF2. Les paramètres de fit obtenus directement des énergies calculées se comparent très bien avec ceux obtenus des potentiels de paire après recomposition, prouvant que les potentiels de paire ainsi calculés sont bien adaptés pour la dynamique moléculaire.

Les potentiels d’interaction provenant de la recomposition des potentiels de paire moyens mènent à des paramètres en moins bon accord que ceux issus des énergies calculées spécialement pour le site *hcp*, comme attendu. Cependant, l’accord est suffisamment bon pour conclure que ces potentiels moyennés peuvent être utilisés dans le cas où le site d’adsorption de l’atome de gaz rare est indéterminé, comme dans des simulations de dynamique moléculaire. Comme on peut le voir dans la Table 7.2, les paramètres vdW-DF2 C_3 sont très similaires aux paramètres dlDF+D $_{as}$, les courbes correspondantes se superposant pour $Z > 4 \text{ \AA}$.

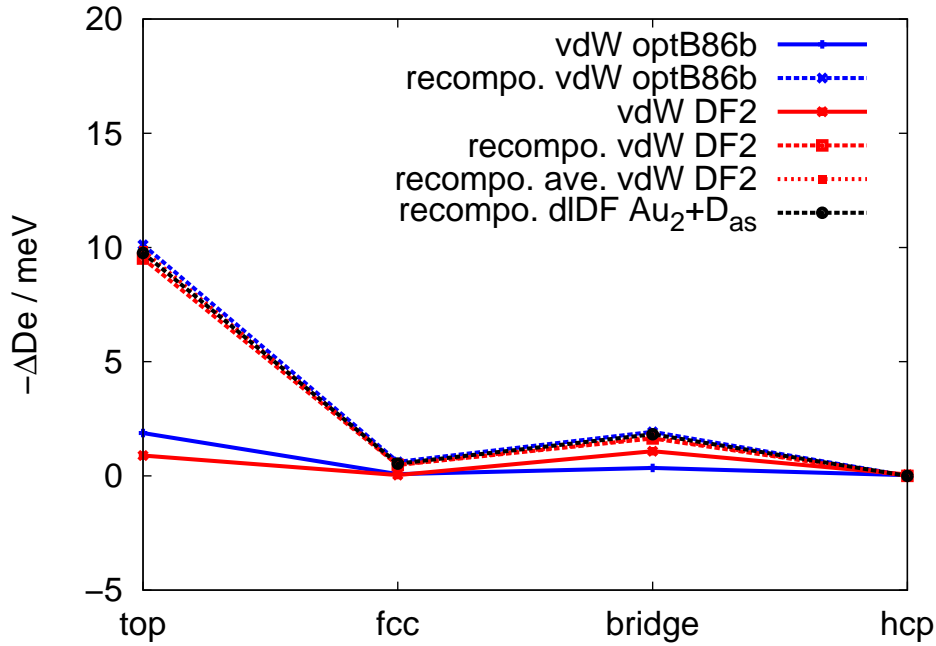
Les potentiels recomposés dlDF+D $_{as}$ sont pratiquement identiques montrant que la petite différence dans la partie répulsive dlDF des potentiels de paire est lissée dans la recomposition. De plus les paramètres C_3 extraits des calculs vdW-DF2 ou

dIDF+D_{as} sont en bon accord avec les résultats reportés précédemment [1, 2, 86]. Notons également l'évolution des paramètres C_3 vdW-OptB86b entre le Tableau 6.1 et le Tableau 7.2, prouvant que la taille de la super-cellule doit être assez grande pour produire un potentiel qui converge bien quand cette fonctionnelle est utilisée. La corrugation résultant de l'utilisation de potentiels de paire est tracée dans les Figures 7.6 et 7.7 et comparée avec les résultats VASP. L'utilisation de différents potentiels de paire mène à une corrugation très similaire pour la surface Au(111), alors que des différences sont observées pour la surface Au(100). Bien que l'allure générale des calculs VASP est retrouvée, les valeurs exactes ne sont pas reproduites. Le fait que tous les potentiels de paire produisent des corrugations similaires indique que le manque de précision est relié à l'utilisation de potentiels de paire pour la recombinaison des potentiels d'interaction globaux. En particulier les termes d'interaction à plusieurs corps manquent certainement quand l'interaction globale est recomposée à partir d'interactions effectives à deux corps. Des calculs de référence effectués au niveau CCSD(T) pour le système Xe + Mg(0001) par Voloshina [91] ont mis en avant le fait que les effets de la corrélation multi-corps de surface jouent un rôle prépondérant dans l'adsorption du xénon sur le site *atop*. Ces effets sont associés à des contributions attractives de la corrélation sans dispersion et ne peuvent pas être déterminés par des calculs dIDF utilisant de petits clusters et une extension périodique comme implémenté par Lara-Castells *et al.* [98]. Dans tous les cas, l'erreur introduite avec l'approximation de paire n'est que de 10% pour le site d'adsorption *atop*, et de fait son impact devrait être insignifiant dans les simulations de dynamique moléculaire impliquant la surface Au(111).

La tendance trouvée pour les potentiels de paire effectifs peut maintenant être comparée aux résultats de la diatomique Ar-Au isolée. Ces derniers ont montré que les corrections concernant la dispersion à longue portée sont différentes pour les fonctionnelles vdW-Opt86b et vdW-DF2. Comme déjà mentionné, le facteur de correction du gradient de la fonction interne vDW non-locale de l'approche vdW-DF2 est plus grand que celui inclus dans l'approche vdW-OptB86b. Cette différence explique qualitativement pourquoi la partie à longue portée de vdW-DF2 décroît plus rapidement. La molécule diatomique Ar-Au est donc moins utile comme système de validation des fonctionnelles d'échange, comme attendu du fait de la nature open-shell de l'atome d'or. Comme montré par Halonen et ses collaborateurs lors d'études

théoriques de clusters de métal [101, 104, 105], les fragments de métal diatomiques sont préférentiellement utilisés comme éléments de construction pour établir des modèles précis de l'interaction.

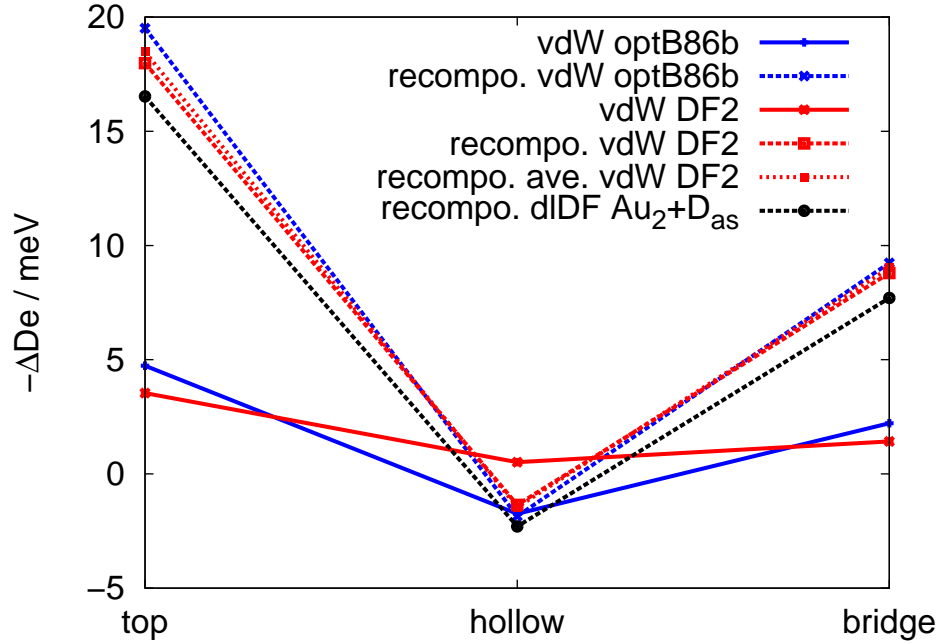
FIGURE 7.6 – Corrugation du potentiel d'interaction pour l'adsorption d'un atome d'argon sur la surface Au(111). Les calculs ont été effectués pour une super-cellule 3×3 avec 4 couches. Pour chaque courbe, la référence énergétique correspond à la profondeur du puits du site *atop*, c'est-à-dire $D_e = 130.455$ meV (vdW-OptB86b) et $D_e = 101.318$ meV (vdW-DF2). Pour les valeurs résultantes de la procédure de recomposition, la référence énergétique est l'énergie d'adsorption sur le site *hcp* de la surface Au(111) donnée dans la Table 7.2.



Les études précédentes sur l'interaction de He/TiO₂(110) ont déjà montré que les approches DFT vdW qui échouent sur les modèles de surface moléculaires [99] donnent des résultats raisonnables sur des systèmes étendus [46]. En revanche, un bon comportement de l'approche dlDF+D_{as} sur des petits clusters modèles [99] se trouve prolongé quand on utilise des modèles périodiques [46]. Malgré les propriétés de transférabilité de la paramétrisation D_{as}, cela peut être compris en considérant que les effets de corrélation sans dispersion produits par l'approche dlDF sont à courte

portée. Par application de l'approche $\text{dlDF} + D_{as}$, la convergence des contributions sans dispersion et avec dispersion en augmentant le nombre de sous-unités Au_2 modélisant le substrat de métal a permis de vérifier l'adéquation du traitement.

FIGURE 7.7 – Corrugation du potentiel d'interaction pour l'adsorption d'un atome d'argon sur la surface $\text{Au}(100)$. Les calculs ont été effectués pour une super-cellule 3×3 avec 4 couches. Pour chaque courbe, la référence énergétique correspond à la profondeur du puits du site *atop*, c'est-à-dire $D_e = 130.455$ meV (vdW-OptB86b) et $D_e = 101.318$ meV (vdW-DF2). Pour les valeurs résultantes de la procédure de recomposition, la référence énergétique est l'énergie d'adsorption sur le site *hcp* de la surface $\text{Au}(111)$ donnée dans la Table 7.2.



7.5 Conclusion

Cette partie a donc eu pour but de déterminer les potentiels de paire qui seront utilisés pour les simulations par dynamique moléculaire du déplacement d'un atome d'or sur des surfaces d'or. Deux approches très différentes ont été testées et comparées. La première consiste en la décomposition d'un potentiel d'interaction globale

obtenu par des calculs périodiques basés sur l'utilisation d'ondes planes et d'approches DFT incluant des contributions vdW et le code VASP. Deux traitements impliquant des fonctionnelles vdW non-locales ont été examinés : l'approche vdW-DF2 de Lee *et al.* [42] et l'approche vdW-OptB86b de Klimeš *et al.* [43].

La seconde stratégie a été appliquée avec succès au calcul du potentiel d'interaction globale pour des interactions adsorbat-surface dominées par des effets van der Waals [46, 81, 98, 99]. Elle a été adaptée dans ce travail à la détermination de potentiels de paire. Dans cette approche, la fonctionnelle DFT sans dispersion développée par Pernal *et al.* [45] a tout d'abord été appliquée pour obtenir la partie répulsive du potentiel de paire. Puis cette dernière a été couplée à une contribution attractive résultant de calculs *ab initio*. Plus particulièrement, cette partie attractive est représentée par la fonctionnelle D_{as} proposée par Szalewicz et collaborateurs [45]. Les coefficients de dispersion et les facteurs d'atténuation ont été extraits de calculs SAPT-PBE0. Ces paramètres ont été obtenus à partir de l'interaction d'un atome d'argon avec de petits clusters d'or Au_2 et Au_4 .

En conclusion, notre analyse indique que les potentiels de paire qui doivent être utilisés dans des simulations de dynamique moléculaire ultérieurs sont préférentiellement issus des méthodes dlDF+ D_{as} et vdW-DF2. Tandis que l'approche post-Hatree-Fock DFT dlDF+ D_{as} a été appliquée à des petits clusters modélisant le système étendu, les calculs basés sur l'utilisation de la DFT corrigée incluant les effets vdW ont servi à une représentation de la surface périodique. En dépit du fait que ces deux méthodes sont très différentes, les deux potentiels de paire résultant conduisent à des potentiels d'interaction globale recomposés comparable pour l'atome d'argon approchant la surface d'or, dans le but de reproduire des données collisionnelles et des coefficients d'accommodation à partir de simulations de dynamique moléculaire de la collision d'un atome d'argon sur une surface cible. Des études supplémentaires sont bien sûr nécessaires pour vérifier comment cette stratégie peut être appliquée de façon générale. Nous avons donc entrepris d'étudier la détermination du potentiel de paire du couple He-Au.

Chapitre 8

He-Au

Afin de vérifier la validité des procédures décrites dans les chapitres concernant Ar-Au pour obtenir les potentiels de paire, nous avons entrepris de les appliquer au couple He-Au. Les résultats présentés ci-dessous sont cependant préliminaires et doivent être complétés.

8.1 La diatomique HeAu

De la même façon que pour la molécule ArAu, les courbes d'énergie potentielle de la molécule diatomique HeAu ont été déterminées par la méthode RCCSD(T) et les bases aug-cc-pVnZ et aug-cc-pwCVnZ-PP pour l'hélium et l'or respectivement, avec $n = 3, 4$ et 5 [74, 75]. En effet la configuration électronique fondamentale de l'hélium est $1s^2$ (1S), associé avec l'or la diatomique ArAu a donc pour état électronique fondamental $X^2\Sigma^+$. Les électrons de cœur de l'atome d'or ont été remplacés par un pseudopotentiel relativiste à 60 électrons ECP60MDF [76]. Les 19 électrons restant de l'or qui occupent les orbitales atomiques 5s, 5p, 5d, et 6s sont décrits par la base de valence associée et sont corrélés avec les 2 électrons de l'atome d'hélium. L'erreur de superposition de la base a été corrigée par la méthode counterpoise (CP) [21], et la limite de base complète (CBS) a été estimée en appliquant le schéma utilisé pour ArAu. Les courbes résultantes sont présentées dans la Figure 8.1. Les paramètres associés au fit de l'énergie potentielle RCCSD(T) CBS par la fonction 8.1 sont donnés dans le Tableau 8.1.

$$v(r) = v_0 e^{\alpha r} - \frac{C_6}{r^6} f_6(\beta r) - \frac{C_8}{r^8} f_8(\beta r) \quad (8.1)$$

FIGURE 8.1 – Courbes d'énergie potentielle de la diatomique He-Au obtenues par le méthode RCCSD(T) et différentes bases. L'énergie issue de l'extrapolation de la base à l'infini est également présentée.

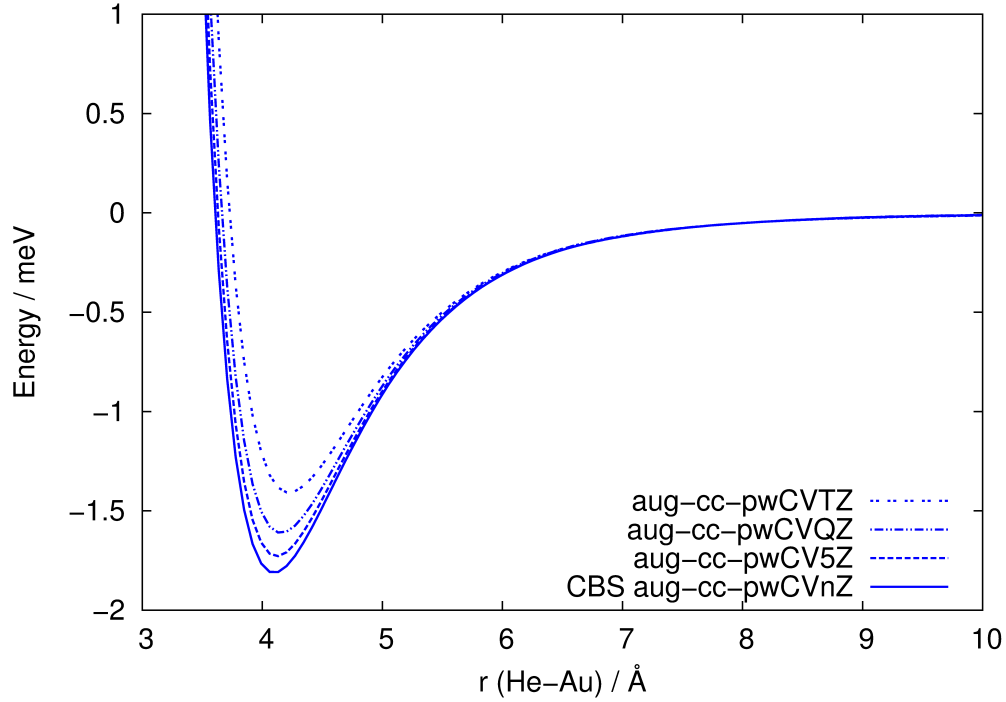


TABLE 8.1 – Paramètres des potentiels de paire pour le couple He-Au. Pour les calculs RCCSD(T), les paramètres correspondent à l'équation (8.1), pour vdW-DF2 à l'équation (8.2), et pour dlDF+D_{as} à l'équation (8.3) et à l'équation (8.1) pour la partie attractive.

Méthode	D_e (meV)	r_{eq} (Å)	v_0 ($\times 10^6$ meV)	α (\AA^{-1})	C_6 (meV. \AA^6)	C_8 ($\times 10^6$ meV. \AA^8)	β (\AA^{-1})	RMS (meV)
RCCSD(T) CBS	1.811	4.097	0.4398	2.94	9890	0.179142	6.12	0.0015
Th. [3]	1.897	4.083						
vdW-DF2	2.031	4.158	5.237	3.65	17348			1.0360
dlDF+D _{as}	1.727	4.401	*	**	11388	0.111149	3.39	0.2129

* $v_0 = -11651$ meV, $v_1 = 57757$ meV. \AA , $v_2 = -141.965$ meV. \AA^{-1}

** $\alpha = 1.1716$ \AA^{-1} , $\gamma = -0.1094$ \AA^{-2}

Le puits de potentiel est de 1.811 meV à 4.097 Å. Ces valeurs, qui sont en accord avec les calculs antérieurs du même type de [3], traduisent un potentiel beaucoup moins attractif pour HeAu que pour ArAu. Pour ArAu, le puits de potentiel RCCSD(T)

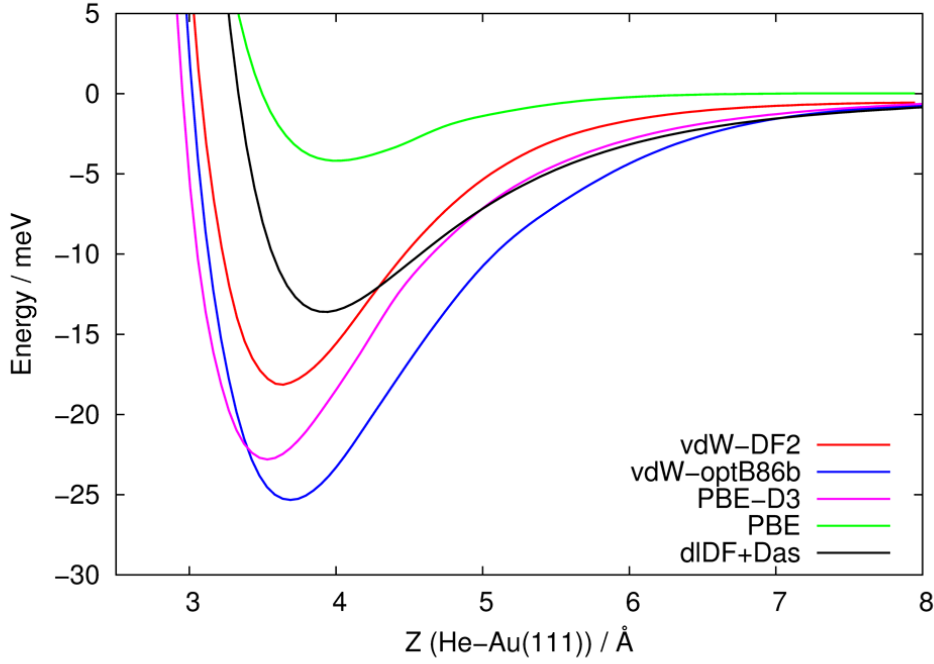
CBS est de 22.639 à 3.711 Å (Table 5.1). La différence provient évidemment de la différence de polarisabilité ($\alpha=1.664$ Å³ de l'argon et $\alpha=0.208$ Å³ pour l'hélium [106]) des deux atomes qui s'accompagne de valeurs de paramètres vdW également différents : pour C_6 , 9890 meV.Å⁶ pour HeAu et 67008 meV.Å⁶ pour ArAu, il y a un facteur 10 entre les C_8 et les paramètres β diffèrent d'environ 1.6 Å. Cette faible profondeur du puits de potentiel de la diatomique HeAu doit certainement s'accompagner d'une faible profondeur du puits de potentiel de He en interaction avec une surface d'or, entraînant sans doute des complications dans l'extraction de potentiels de paire.

8.2 He-Au(111)

Pour obtenir des potentiels de paire pour HeAu, les stratégies similaires à celles mises en place pour ArAu ont été suivies. Dans un premier temps, les méthodes PBE, PBE-D3, vdW-DF2 et vdW-optB86b ont été utilisées pour déterminer le potentiel d'interaction globale d'un atome d'hélium avec une surface d'or (111) pour le site d'adsorption *atop*. Pour premier test, une petite super-cellule 2×2 à 3 couches sert de système test. Les calculs ont été réalisés avec la méthode d'intégration Methfessel-Paxton smearing au premier ordre avec un sigma de 0.01 eV, une grille d'intégration dans l'espace réciproque Monkhorst-pack 8×8×1, un vide de 25 Å, la base PAW fournie par VASP et un cut-off en énergie de 479 eV. Les courbes correspondantes et les paramètres de fit à l'aide de la fonction analytique 6.1 sont présentés respectivement dans la Figure 8.2 et le Tableau 8.2.

Les résultats résumés dans la Figure 8.2 et le Tableau 8.2 indiquent que le potentiel d'interaction globale du couple He-Au est faible. Les résultats antérieurs basés sur les travaux de Zaremba [9, 87, 1, 2, 86] indiquent que l'énergie d'adsorption d'un atome d'hélium sur une surface d'or (111) doit se situer autour de 10 meV. À part la fonctionnelle PBE qui comme pour Ar-Au(111) conduit à une énergie d'adsorption trop faible, les fonctionnelles PBE-D3, vdW-DF2 et vdW-optB86b donnent une énergie plus proche de 20 meV. Cependant, les fonctionnelles vdW-DF2 et PBE-D3 reproduisent plutôt correctement le paramètre C_3 obtenu antérieurement à partir des polarisabilités et des constantes diélectriques des partenaires.

FIGURE 8.2 – Courbes d'énergie potentielle pour l'interaction globale He-Au(111). Les résultats DFT ont été obtenus pour un cellule 2×2 , 3 couches et le site d'adsorption *atop*. Le potentiel $\text{dfDF}+\text{Das}$ a été reconstruit à partir du potentiel de paire décrit par l'équation (8.3) appliqué au cluster d'or à 147 atomes.



De façon similaire aux résultats trouvés pour la diatomique, le puits de potentiel du système He-Au(111) est environ 10 fois plus faible que celui de Ar-Au(111), et se traduit également dans les valeurs du paramètre C_3 qui valent environ $2000 \text{ meV} \cdot \text{\AA}^3$ pour Ar-Au(111) (Table 6.1) et environ $300 \text{ meV} \cdot \text{\AA}^3$.

Des calculs VASP étendus à une plus grande super-cellule se sont révélés difficiles. A l'heure actuelle, nous n'avons pas obtenu les paramètres σ et ceux concernant l'intégration dans l'espace réciproque permettant de conduire à des courbes d'énergie potentielle valides.

Le potentiel vdW-DF2 a été décomposé sur le cluster d'or à 147 atomes et 3 couches, comme pour le couple Ar-Au. Cependant, des difficultés ont été rencontrées lors de

cette étape sans doute dues à la faible profondeur du puits de potentiel. Seule une forme simple du type suivant a pu être utilisée pour l’instant :

$$v(r) = v_0 e^{-\alpha r} - \frac{C_6}{r^6} \quad (8.2)$$

Les paramètres du potentiel de paire associé sont donnés dans le Tableau 8.1 et le potentiel est tracé sur la Figure 8.3.

TABLE 8.2 – Paramètres des potentiels d’interaction globale du système He-Au(111). Les calculs VASP ont été effectués pour une cellule 2×2 à 3 couches. La fonction analytique qui a été utilisée pour l’interpolation est donnée par l’équation (6.1).

Méthode	D_e (meV)	Z_{eq} (Å)	V_0 ($\times 10^6$ meV)	γ (Å $^{-1}$)	C_3 (meV.Å 3)	Z_0 (Å)	RMS (meV)
Recompo. dlDF+ D_{as} ^a	12.70	3.896	0.8846	2.90	263	1.666	0.25
vdW-DF2	17.88	3.593	2.578	3.30	210	1.795	0.57
vdW-optB86b	25.58	3.632	0.7603	2.82	461	1.578	0.67
PBE-D3	22.95	3.495	1.753	3.19	279	1.700	0.44
PBE	3.83	4.009	1.064	3.20	71	1.814	0.40
Th. [86]	9.58	2.5877					
Th. [2]	9.56	2.5665					
Th. [1]	7.59	2.8523	0.001795	2.7949	275.5	0.12071	
Th. [9]					273.8	0.1557	
Th. [87]					273.4		

^a le paramètre de maille choisi est de 4.08 Å.

8.3 He+Au₂

Des calculs dlDF + SAPT-PBE0 ont également été entrepris pour le cluster He+Au₂. La longueur de la liaison Au₂ a été fixée à 2.5080 Å et la base AV5Z a été utilisée. Les résultats issus de ces calculs ont permis de construire un potentiel de paire dlDF+ D_{as} pour le couple He-Au. Du fait de la nature particulièrement faible de l’interaction attractive, les énergies dlDF ont dues être fittées par une fonction de répulsion plus complexe que celle utilisée pour Ar-Au :

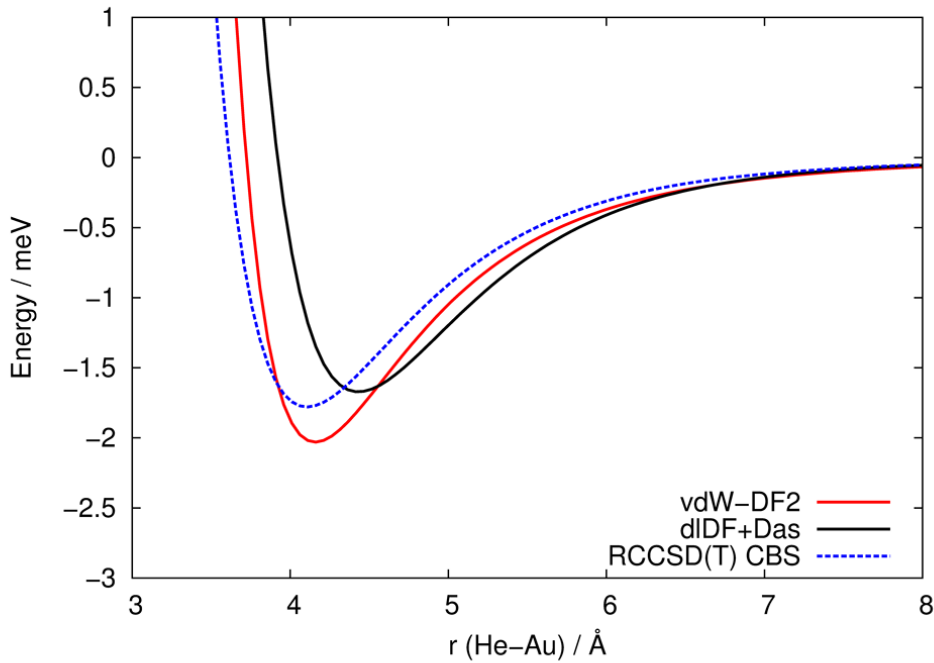
$$v^{rep}(r) = \left(v_0 + \frac{v_1}{r} + v_2 r \right) e^{-(\alpha r + \gamma r^2)} \quad (8.3)$$

Les paramètres D_{as} ont quant à eux été obtenus de façon similaire aux paramètres obtenus pour ArAu. Ce potentiel est tracé sur la Figure 8.3 avec le potentiel RCCSD(T) CBS de la diatomique HeAu et le potentiel de paire vdW-DF2 à titre de comparaison et les paramètres sont disponibles dans le Tableau 8.1.

Le potentiel d’interaction globale a été reconstruit à partir du potentiel de paire dlDF+ D_{as} appliqué au cluster à 147 atomes et 3 couches de telle sorte que l’hélium

soit à la verticale du site d'adsorption *atop* central. Les énergies résultantes ont été fittées par l'équation (6.1) et les paramètres compilés avec ceux issus des calculs VASP dans le Tableau 8.2.

FIGURE 8.3 – Potentiels de paire pour le système He-Au obtenus par : la décomposition du potentiel vdW-DF2 He-Au(111), la décomposition du potentiel dldf+D_{as} He-Au₂ et la méthode RCCSD(T) CBS pour la diatomique HeAu.



De façon assez remarquable, la méthode dldf+D_{as} donne un potentiel d'interaction globale après recombinaison qui s'approche d'avantage des résultats de Zaremba et collaborateurs. Contrairement à ce qui a été trouvé pour ArAu, on peut noter que le potentiel de paire dldf+D_{as} est assez proche du potentiel de la diatomique. On observe le même résultat pour le potentiel de paire extrait des énergies vdW-DF2. Ces résultats tendent à laisser conclure que la corrélation des électrons de He avec ceux de l'or est plus faible que pour l'argon.

8.4 Discussion et conclusion

Les paramètres D_{as} obtenus pour He-Au ont permis d'extraire les paramètres suivants pour l'or en utilisant ceux de He établis par Pernal *et al.* [45]. Ils sont comparés dans le tableau suivant à ceux extraits à partir de Ar-Au :

TABLE 8.3 – Paramètres D_{as} de l'or obtenus à partir de He-Au et de Ar-Au.

	He-Au	Ar-Au
$C_6(\text{Au})$ (eV.Å ⁶)	191.322	192.731
$C_8(\text{Au})$ (eV.Å ⁸)	2249.04	1619.43
$\beta(\text{Au})$ (Å ⁻¹)	2.63248	2.68076

Enfin, nous avons testé la formule permettant d'obtenir le paramètres C_3 à partir de C_6 et de la densité d'atomes de la surface, n_s [14] :

$$C_3 \approx n_s \frac{\pi}{6} C_6 \quad (8.4)$$

Pour vdW-DF2, la valeur de C_6 de la Table 8.1 conduit à $C_3 = 516$ meV.Å³. Pour dldf+ D_{as} , on obtient $C_3 = 339$ meV.Å³. Cette dernière valeur est en très bon accord avec le résultat de la Table 8.2 issu du potentiel recomposé. L'ensemble de ces résultats est remarquablement bon et démontre la qualité de l'approche dldf+ D_{as} mise en place dans ce travail.

Les travaux associés au couple HeAu sont encore en cours. En particulier, les calculs VASP avec une super-cellule plus grande, nécessaire pour évaluer les effets de corrugation, n'ont pas encore pu être mis au point. Cependant, ces résultats préliminaires contribuent à valider l'approche dldf+ D_{as} . Ces derniers sont aussi à peaufiner du fait de la faible énergie de liaison du complexe. Des tests supplémentaires doivent être menés à bien à l'aide de clusters plus grands.

Deuxième partie

Dynamique Moléculaire

Chapitre 9

Méthode de dynamique moléculaire

9.1 Les régimes d'écoulement

Un écoulement dans une micro ou nano conduite peut être défini par le nombre de Knudsen Kn catégorisant le type de régime. Le nombre de Knudsen est le rapport entre le libre parcours moyen des particules λ du fluide et une longueur caractéristique de l'écoulement L_c :

$$Kn = \frac{\lambda}{L_c} \quad (9.1)$$

L_c est généralement le diamètre de la conduite où a lieu l'écoulement. Le nombre de Knudsen augmente quand la pression diminue et quand le libre parcours moyen augmente. Le nombre de Knudsen augmente également quand la longueur caractéristique de l'écoulement diminue avec des conduites de taille de l'ordre du millimètre et nanomètre par exemple. De fait le nombre de Knudsen est un paramètre qui permet de quantifier la raréfaction d'un gaz dans un écoulement. Plus un gaz est raréfié plus les effets de taille sont importants (ratio surface/volume), le nombre de Knudsen va donc permettre de classer les écoulements par type de régime [107].

- Le régime continu : $Kn < 10^{-3}$ où le modèle continu et l'équation de Navier-Stokes peuvent être utilisés sans modifier les conditions aux limites.
- Le régime de glissement : $10^{-3} < Kn < 10^{-1}$ où le modèle continu est toujours valide et l'équation de Navier-Stokes toujours applicable mais il est nécessaire de prendre en compte la vitesse de glissement et le saut de température aux conditions aux limites.

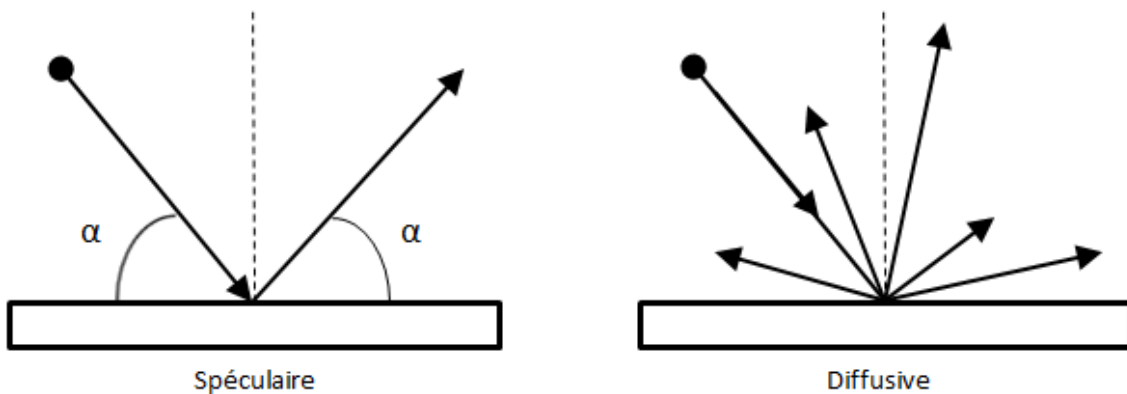
- Le régime de transition : $10^{-1} < Kn < 10$, domaine où le modèle continu n'est plus valable et la résolution de l'équation de Boltzmann est nécessaire.
- Le régime libre-moléculaire $Kn > 10$.

Le nombre de Knudsen est donc un paramètre clé sur l'effet d'une vitesse de glissement à l'interface gaz-surface. Quand le nombre de Knudsen est grand, typiquement à partir du régime de glissement, l'écoulement se voit dominé par les effets de surface. Les phénomènes de glissements et de sauts de température sont alors présents près de la surface dans la couche dite de Knudsen [108]. L'épaisseur de la couche de Knudsen est de l'ordre du libre parcours moyen par rapport à la surface, et pour des nano-conduites, la couche de Knudsen englobe généralement tout l'écoulement. Le gaz n'est pas à un équilibre thermodynamique dans cette couche, et lors des collisions des particules de gaz avec les atomes de la surface, leur quantité de mouvement va être modifiée par des rebonds non élastiques. Ce sont les coefficients d'accommodation qui permettent de quantifier ces collisions non élastiques.

9.2 Le coefficient d'accommodation tangentiel (TMAC)

Lors de la collision d'une particule sur une surface dans la couche de Knudsen, deux phénomènes limite se produisent comme montré dans la Figure 9.1 :

FIGURE 9.1 – Réflexion spéculaire ou diffusive d'un atome sur une surface.



- (i) Une collision spéculaire où la particule va conserver sa quantité de mouvement, mais où la composante de vitesse normale à la surface va changer de

signe.

- (ii) Une collision diffusive où la particule se retrouve piégée par le potentiel d'interaction avec surface et est donc adsorbée sur la surface. La particule perd complètement sa quantité de mouvement initiale et se retrouve, après désorption, ré-émise avec un angle aléatoire équiprobable dans toutes les directions au-dessus de la surface. La particule est réfléchie avec une quantité de mouvement dépendante de la température de la surface.

Maxwell [109], le premier, a émis l'idée que les deux types de collisions ont lieu simultanément lors d'écoulements le long d'une surface, une fraction seulement des collisions étant diffusive et l'autre partie étant spéculaire. Cette fraction est par nature difficile à déterminer théoriquement car elle dépend de plusieurs facteurs physique liés à la surface. La rugosité et la température de la surface ont des effets sur cette fraction. La nature du gaz joue aussi d'un rôle important du fait du potentiel d'interaction des atomes de gaz avec la surface à l'échelle atomique, ce potentiel pouvant être obtenu par la chimie quantique. Ces effets étant importants, la fraction de particules diffusées est souvent traitée de manière empirique à travers le résultat d'expériences. C'est le coefficient d'accommodation tangentiel (TMAC) qui permet de quantifier la portion de collisions diffusives :

$$\sigma_t = \frac{p_{ti} - p_{tf}}{p_{ti} - p_{ts}} \quad (9.2)$$

où σ_t est le TMAC, p_{ti}, p_{tf} sont respectivement la quantité de mouvement tangentiel incidente et réfléchi de la particule et p_{ts} la quantité de mouvement tangentielle moyenne des particules diffusées par la surface. On écrit $p_{ts} = m_g v_s$, avec m_g la masse d'une particule de gaz et v_s la vitesse de la surface. On simplifie dans le cas d'une surface fixe et de vitesse nulle :

$$\sigma_t = \frac{v_{ti} - v_{tf}}{v_{ti}} \quad (9.3)$$

Le TMAC varie généralement entre 0 et 1. Quand le TMAC vaut 0, les collisions des atomes de gaz avec la surface sont complètement spéculaires, quand le TMAC vaut 1 les collisions sont totalement diffusives.

Dans les simulations de dynamique moléculaire, le TMAC peut servir à simplifier et à décrire de manière pratique les phénomènes ayant lieu dans la couche de Knudsen

en normalisant les collisions du fluide sur la paroi. Le TMAC permet ainsi des gains en ressource de calcul et un gain d'espace et de temps de simulation. Le TMAC sert à définir la vitesse de glissement que nous allons décrire dans la sous-partie suivante.

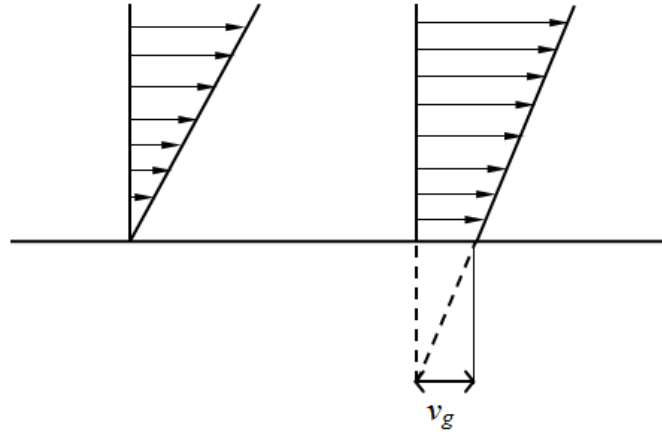
9.3 Vitesse de glissement

La vitesse de glissement se définit comme la différence de vitesse du fluide adjacent à la surface moins la vitesse de la surface, c'est la vitesse relative du fluide à la paroi :

$$v_g = v_{\text{fluide}} - v_{\text{surface}} \quad (9.4)$$

Si la vitesse de la surface est nulle, la vitesse de glissement est équivalente à la vitesse du fluide. En régime continu, la vitesse de glissement est généralement supposée nulle, il n'y a pas de glissement à l'interface. Mais dès que la densité et la température du fluide sont faibles et que le nombre de Knudsen augmente, il y a une vitesse de glissement due aux effets de surface qui deviennent dominants. La Figure 9.2 présente les deux conditions de glissement à l'interface gaz-parois.

FIGURE 9.2 – Représentation de la vitesse sans glissement à gauche et avec glissement à droite.



Le TMAC est l'élément clef pour déterminer la vitesse de glissement, Maxwell [109] est le premier à proposer une expression de la vitesse de glissement au premier ordre dépendante du TMAC dans un flux isotherme :

$$v_g = \frac{2 - \sigma_t}{\sigma_t} \lambda \left. \frac{\delta v}{\delta n} \right|_s \quad (9.5)$$

avec $\frac{\delta v}{\delta n}\big|_s$ le gradient normal de la vitesse du fluide à la surface.

Plus tard en se basant sur le modèle de Maxwell, l'expression de la vitesse de glissement est élevée au deuxième ordre et devient :

$$v_g = C_1 \lambda \frac{\delta v}{\delta n}\bigg|_s - C_2 \lambda^2 \frac{\delta^2 v}{\delta^2 n}\bigg|_s \quad (9.6)$$

où C_1 est le coefficient de glissement au premier ordre et C_2 le coefficient de glissement au second ordre. Plusieurs expressions des coefficients de glissement sont disponibles dans la littérature comme montré dans le Tableau 9.1.

TABLE 9.1 – Exemple d'expressions analytiques des coefficient C_1 et C_2 .

Référence	C_1	C_2
Maxwell [109]	$\frac{2-\sigma_t}{\sigma_t}$	0
Karniadakis et Beskok [110]	$\frac{2-\sigma_t}{\sigma_t}$	$-\frac{2-\sigma_t}{2\sigma_t}$
Cercignani [111]	$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{2-\sigma_t}{\sigma_t} (1 + 0,1621\sigma_t)$	$\frac{2}{\sqrt{\pi}} (\frac{1}{2} + C_1^2)$

Nous allons aborder dans la partie suivante : la dynamique moléculaire et la simulation utilisées pour déterminer le TMAC.

9.4 La dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire est l'étude de l'évolution de la trajectoire dans le temps d'un ensemble de N-particules par simulation numérique. Ces particules sont des points dans l'espace de coordonnées r_i assimilés à des sphères dures ayant leur propre masse m_i et donc par simplification ils sont considérés comme des atomes. Le mouvement des atomes dans cette simulation ne provient que du jeu des interactions qu'ils exercent les uns sur les autres et plus particulièrement d'atome à atome. Le potentiel interaction entre deux atomes ne dépend que de la distance entre les deux particules $u(r)$, est répulsif à courte portée et attractif à longue portée. On en déduit la force que s'appliquent l'un sur l'autre les deux atomes.

$$\vec{f}_{ij} = -\nabla u(r) \quad (9.7)$$

En sommant la contribution \vec{f}_{ij} de chacun des atomes de la simulation, on détermine la force totale appliquée sur un atome \vec{f}_i .

$$\vec{f}_i = \sum_{i \neq j}^N \vec{f}_{ij} \quad (9.8)$$

Les lois de Newton qui relient le mouvement et les masses aux forces permettent enfin de déterminer les trajectoires de nos particules. Pour la particule de masse m_i , d'accélération \vec{a}_i , de vitesse \vec{v}_i et de position \vec{r}_i :

$$m_i \vec{a}_i = \vec{f}_i \quad (9.9)$$

avec

$$\vec{a}_i = \frac{\delta \vec{v}_i}{\delta t}; \vec{v}_i = \frac{\delta \vec{r}_i}{\delta t} \quad (9.10)$$

Le temps est découpé en portions infinitésimales Δt , et les trajectoires des particules sont calculées pour chaque portion. Ainsi à chaque nouveau pas de temps, la somme des forces sur un atome est calculée, on en déduit l'accélération et par intégration sur le temps le déplacement au prochain pas de temps. Ces étapes sont effectuées pour chaque particule de la simulation, on peut ainsi en déduire toutes les forces du nouveau pas de temps. En réappliquant ce système en boucle, on accède à la position des particules en fonction du temps et donc à la trajectoire des N-particules. Le pas de temps doit être suffisamment fin pour que les grandeurs mesurées convergent vers des valeurs limites. Puisque l'on accède aux trajectoires complètes des particules, l'état initial de la simulation est important. Il doit représenter correctement le système étudié et ne doit pas influencer la simulation. Sauf pour l'étude de systèmes hors équilibre, les positions et les vitesses initiales des différentes particules sont proches de leur valeur à l'équilibre du système considéré, évitant ainsi un "emballement" de la simulation. Il existe toujours au début de la simulation un temps de relaxation où sous l'action des forces, le système va rejoindre une position d'équilibre à partir des conditions initiales.

Les forces, de par les relations de Newton, jouent un rôle important dans la dynamique des particules et les potentiels choisis doivent représenter le mieux possible les interactions réalistes entre les particules. De plus, du fait des ressources de calculs limitées, il est difficile de considérer toutes les interactions entre particules dans le système. En général, l'interaction entre particules est tronquée à une distance où

elle est faible, amenant à ne considérer qu'une fraction des interactions totales et donc un gain de temps de calculs.

Enfin l'exploitation des trajectoires va nous permettre d'accéder à toutes les propriétés du système. En effet la dynamique moléculaire s'appuie sur le principe d'ergodicité. Le principe d'ergodicité stipule que la moyenne d'une grandeur physique de tous les micro-états d'un système est égale à la moyenne temporelle de la grandeur physique du système. L'ensemble canonique et microcanonique sont ergodique. L'ensemble canonique correspond à un système isolé à volume et nombre de particule fixés en interaction avec un autre système appelé réservoir ou thermostat, les deux systèmes n'échangent que de l'énergie entre eux. Cependant le thermostat ne voit pas son état modifié par les échanges avec le premier système, son énergie est infinie comparée au premier système. La réunion des deux systèmes dans l'ensemble canonique est considéré comme isolé. L'ensemble microcanonique est un système complètement isolé dont l'énergie totale, son volume et le nombre de particules qui le compose sont fixes. Pour un système macroscopique dans un ensemble canonique ou microcanonique, la moyenne temporelle de la grandeur physique X pour N particules sur M mesures est de la forme :

$$\langle X \rangle = \frac{1}{M} \sum_l X_l(1, \dots, N) \quad (9.11)$$

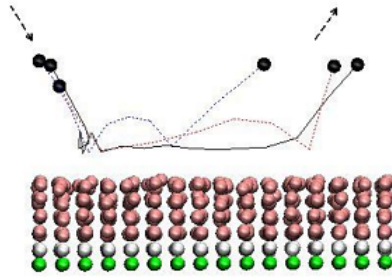
La dynamique moléculaire est l'outil qui va nous permettre de mettre en place la simulation pour déterminer le TMAC. La simulation mise en place est présentée dans la partie suivante.

9.5 Détermination du coefficient d'accommodation tangentiel par dynamique moléculaire

La méthode d'obtention du TMAC par dynamique moléculaire est décrite dans cette partie. Le code de la simulation de dynamique moléculaire a été développé localement dans le laboratoire, et nous l'avons appliqué sur le couple Ar-Au avec de nouveaux potentiels d'interaction. La simulation est effectuée pour les deux types de surfaces les plus stables de l'or : (100) et (111) et des surfaces aléatoires rugueuses. Le domaine de simulation correspond à un pavé droit périodique construit pour

reproduire la surface d'or dans les dimensions x et y et pour inclure la limite de l'interaction entre l'argon et la surface dans la direction z , avec le rayon de coupure R_c . Le pavé droit est de dimension $33 \times 33 \times 45 \text{ \AA}^3$ pour la surface (100) et de dimension $35 \times 35 \times 45 \text{ \AA}^3$ pour la surface (111). Un atome d'argon seul est projeté suivant les angles zénithal θ et azimutal φ à de multiples reprises sur la surface d'or pendant une simulation. Cette méthode reproduit la collision d'un atome sur une surface quand la densité est très faible, il n'y a aucun atome voisin présent pour interagir avec le premier atome. A chaque fois que l'atome d'argon franchit la limite R_c en z , il est renvoyé vers la surface. La Figure 9.3 présente sommairement la collision de l'atome d'argon sur la surface d'or.

FIGURE 9.3 – Exemple de collision dans la simulation. Image issue de l'article [6]



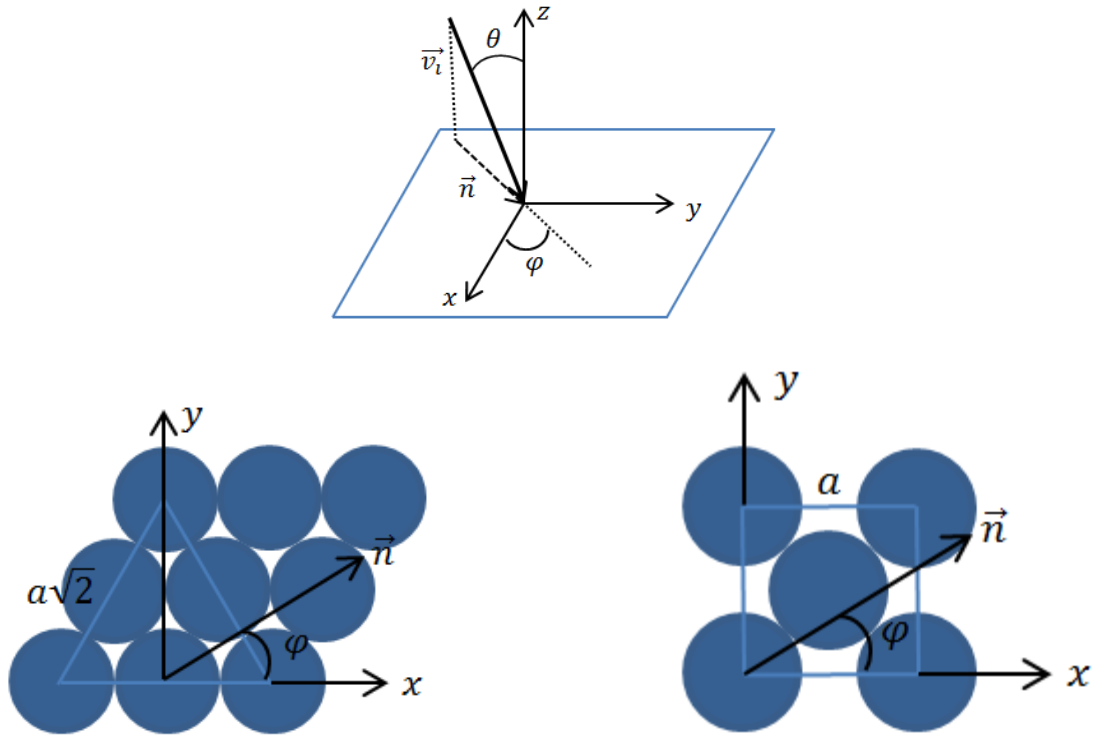
Au début de la simulation l'atome d'argon est projeté sur la surface suivant les angles zénithal θ et azimutal φ (représentés dans la Figure 9.4) avec la norme de la vitesse dépendante de la température choisie T_g :

$$v_i = \sqrt{\frac{K_b T_g}{m_{Ar}}} \quad (9.12)$$

Avec K_b la constante de Boltzmann. Les composantes de la vitesse de l'argon sont donc construites sur la projection de v_i sur les angles θ et φ des coordonnées polaires. La composante de sa vitesse tangentielle initiale incidente v_{ti} est sauvegardée au début de la simulation et à chaque fois qu'il est renvoyé vers la surface. A chaque fois que l'atome franchit la limite périodique en z la composante de la vitesse projetée sur v_{ti} est aussi sauvegardée constituant ainsi v_{tf} . Le coefficient ainsi obtenu est directionnel et dépend de la variation spatiale des angles θ et φ . A chaque fois que l'atome d'argon est renvoyé vers la surface, il est placé à la même position à laquelle il est sorti du domaine de simulation. Il est renvoyé avec la vitesse initiale

v_i . Les orientations possibles de la vitesse incidente de l'atome d'argon sont décrites pour les angles φ et θ comme décrit dans la Figure 9.4 pour les surfaces (111) et (100).

FIGURE 9.4 – Définition des axes x, y, z et des angles θ et φ pour les surfaces (111) et (100) par rapport à la vitesse initiales de l'atome d'argon.



Le coefficient d'accommodation tangentiel est obtenu lors d'une simulation en sommant la différence des vitesses initiales et finales sur toutes les collisions et en divisant par la somme des contributions des vitesses initiales sur toutes les collisions. La valeur du TMAC est obtenue au bout de 12000 collisions lors d'une simulation entre l'atome d'argon et la surface, c'est le nombre de collisions nécessaires pour que la valeur du TMAC converge. Pour les surfaces construites aléatoirement nous effectuons plusieurs simulations pour chaque potentiel de surface afin de déterminer une moyenne du TMAC. Les surfaces aléatoires étant singulières, des valeurs ponctuelles singulières du TMAC suivant les angles θ et φ ne sont pas à exclure. Une moyenne du TMAC calculée sur plusieurs surfaces permet d'éviter cet écueil. On aura donc calculé 4 TMAC de surfaces rugueuses pour les potentiels LJ et Q-SC et deux pour

L'EAM Park.

$$\sigma(\theta, \varphi) = \frac{\sum v_{ti} - \sum v_{tf}}{\sum v_{ti}} \quad (9.13)$$

La simulation est parallélisée sur 16 processeurs, chacun gérant les particules comprises dans un seizième du domaine de simulation. Les conditions périodiques aux limites pour les positions des atomes si on considère une cellule élémentaire de dimensions égales à $region_x \times region_y \times region_z$ avec l'origine des repères située au centre de la cellule est :

$$\begin{aligned} \text{If } r_\alpha &\leq -region_\alpha/2 \text{ then } r_\alpha = r_\alpha + region_\alpha \\ \text{If } r_\alpha &> region_\alpha/2 \text{ then } r_\alpha = r_\alpha - region_\alpha \end{aligned} \quad (9.14)$$

pour les interactions :

$$\begin{aligned} \vec{dr} &= \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \\ \text{If } dr_\alpha &\leq -region_\alpha/2 \text{ then } dr_\alpha = dr_\alpha + region_\alpha \\ \text{If } dr_{alpha} &> region_\alpha/2 \text{ then } dr_\alpha = dr_\alpha - region_\alpha \end{aligned} \quad (9.15)$$

avec $\alpha = x, y$ ou z .

La position, la vitesse et l'accélération des particules sont calculées par une intégration classique de Verlet, la méthode leap-frog qui fonctionne en deux temps :

Dans un premier temps, les positions des particules sont mises à jour :

$$v_i(r + \frac{\Delta t}{2}) = v_i(t) + \frac{\Delta t}{2} a_i(t) \quad (9.16)$$

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + \Delta t v_i(t + \frac{\Delta t}{2}) \quad (9.17)$$

Dans un second temps, les nouvelles coordonnées des particules permettent de calculer l'accélération du pas de temps suivant grâce aux lois de Newton et à la somme des forces qui s'applique sur chacune d'entre elles. L'accélération permet alors la mise à jour de la vitesse du pas de temps suivant Δt .

$$v_i(r + \Delta t) = v_i(t + \frac{\Delta t}{2}) + \frac{\Delta t}{2} a_i(t + \Delta t) \quad (9.18)$$

Les interactions entre les atomes de la simulation sont gérées par une liste d'atomes voisins par paire. Cette liste est générée par le nombre d'atomes se situant à l'intérieur d'un cercle de rayon de coupure R_c centré sur l'atome dont nous voulons

connaître les voisins. R_c est fixé à 8 Å. A cette distance l'attraction du potentiel de paire sur l'atome d'argon est quasi-nul et la surface n'exerce aucune force sur l'atome d'argon. Le potentiel de paire utilisé est celui déterminé dans la partie précédente de la thèse, et la force entre un atome d'argon et d'or de la surface est dérivée de celui-ci. Toute la simulation est effectuée en unités adimensionnées par rapport à l'or et au potentiel de surface afin de simplifier et accélérer les calculs.

Le code a été modifié pour que l'adimensionnement soit généralisé en fonctions des paramètres des potentiels du solide. Le changement de potentiel de solide à un autre est ainsi simplifié dans la dynamique : la taille du pas de temps dépend du potentiel de surface choisi. Nous avons vérifié que le pas de temps utilisé permet la convergence des résultats pour tous les potentiels de solide utilisés. Le paramètre de maille est fixé à 4,07 Å quelque soit le type de surface ou le potentiel de surface utilisé. La surface d'or est composée de six couches d'atomes parallèles au plan O_{xy} . Il y a 1008 atomes d'or dans la surface (111) et 768 dans la surface (100). La stabilité de la surface est assurée par les conditions périodiques en x et y et une technique de mur fantôme sur les deux couches les plus profondes sensées reproduire le cœur du solide. Les couches supérieures sont au nombre de quatre où les atomes d'or sont seulement soumis aux forces exercées par tous les autres atomes du domaine de simulation. Le mur fantôme forme la couche du fond composée d'atomes d'or figés soumis à aucune force pour fixer la surface. La couche au-dessus des atomes fixes fait également partie du mur fantôme et est formée d'atomes d'or soumis à un thermostat de Langevin en plus de l'interaction avec les autres atomes d'or. Le thermostat de Langevin contrôle la température de la surface T_w , température qui pourra être fixée à 200 K, 300 K ou 400 K.

Le thermostat de Langevin est de la forme :

$$\dot{p}_i = \sum_i f_i + \gamma \dot{r}_i + R(t) \sqrt{\frac{2\gamma K_b T_w m_{Au}}{\Delta t}} \quad (9.19)$$

γ est un coefficient de viscosité, $R(t)$ est une fonction de type Box-Muller générant des nombres aléatoires obéissant à une répartition gaussienne à moyenne nulle.

La température du gaz est supérieure de 10 % par rapport à la température de la surface $T_g = 1,1T_g$. La dépendance du TMAC par rapport aux angles de projections

θ et φ à 300 K est étudiée.

Différents potentiels de surface ont été utilisés pour simuler le mouvement des atomes d'or de la surface : un potentiel de type Lennard-Jones, un autre de type quantum Sutton-Chen et le dernier de type EAM.

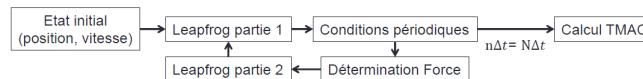
L'algorithme général de calculs du TMAC peut être décomposé dans cet ordre pour M pas de temps :

- 0 Début de la simulation : les positions des atomes d'or de la surface sont fixés, ainsi que la position de l'atome d'argon en R_c . Les vitesses initiales des atomes sont fixées par rapport aux températures choisies. La température des atomes libres de la surface est construite suivant la distribution de Boltzmann, et la vitesse de l'atome d'argon est orientée suivant les angles θ et φ vers la surface.
 - 1 La première partie de l'intégration de Verlet est appliquée pour obtenir la position du pas de temps suivant.
 - 2 Les conditions périodiques sont vérifiées (voir si dessus). Si l'atome d'argon dépasse la limite R_c , les composantes de sa vitesse sont enregistrées et l'atome est réinséré en R_c avec la vitesse initiale v_i .
 - 3 Construction de la liste des voisins avec les nouvelles positions des atomes suivie des calculs des forces à partir de cette liste. Les accélérations sont déduites des forces. L'accélération supplémentaire du thermostat est ajoutée pour les atomes thermostatés.
 - 4 La deuxième partie de l'intégration de Verlet est calculée à partir des accélérations.
- Retour à la partie 1 de l'algorithme.

Quand le nombre de pas de temps N est atteint, le TMAC est calculé avec les vitesses d'entrée et de sortie de l'argon accumulées par le code comme montré dans le schéma 9.5.

Les potentiels d'interactions entre les atomes d'or du solide utilisés dans la simulation sont présentés plus en détails dans la partie suivante.

FIGURE 9.5 – Algorithme général de la simulation sur N pas de temps Δt



Chapitre 10

Potentiels du solide

Comme pour les interactions précédentes, les interactions entre les atomes de solides jouent un rôle important pour les simulations de dynamique moléculaire. Il existe de nombreux potentiels pour décrire l'or à l'état solide dans la littérature de telle sorte que nous n'avons pas cherché à le recalculer par des méthodes DFT ou *ab initio*.

Plusieurs fonctions d'énergie potentielle ont été employées de façon routinière dans les études de nano-particules et surfaces métalliques. Les potentiels les plus connus sont les potentiels de Lennard-Jones (LJ) [112], du modèle de Glue [113, 114], Finnis-Sinclair [115], Gupta [116], Tight-Binding [117], Sutton-Chen [118], Sutton-Chen quantique (Q-SC) [93], de la méthode de l'atome immergé (EAM) [119, 120, 94, 121, 95], et de la méthode modifiée de l'atome immergé [96]. La plupart de ces potentiels sont empiriques ou semi-empiriques. Ils ont été développés pour reproduire les propriétés physiques du solide et de ses surfaces (paramètre de maille, constantes élastiques, énergie de cohésion, énergies de surface, énergie de formation des lacunes, température de fusion, de sublimation, etc ...). A part le potentiel de Lennard-Jones, tous les autres sont des potentiels multi-corps puisqu'ils prennent en compte des interactions qui impliquent plus de deux atomes. Cependant, il a souvent été argumenté que les propriétés d'un solide ne pouvaient pas être bien reproduites par des potentiels de paire, comme par exemple la formation de lacunes dans le solide.

Dans ce travail, nous avons choisi de comparer les effets de trois types de potentiel pour le solide sur les résultats de collisions de la surface avec des atomes d'argon.

- Lennard-Jones

Ce type de potentiel est le plus utilisé en dynamique moléculaire. Historiquement, il a permis de réduire les efforts de calculs de par son expression simple.

- Quantum Sutton-Chen

Ce potentiel a une forme analytique relativement simple mais qui inclut cependant des interactions multi-corps.

- EAM

Les potentiels EAM sont habituellement les mieux adaptés pour reproduire les propriétés des surfaces métalliques mais ils ont l'inconvénient d'être rarement sous une forme analytique.

Dans la suite de cette partie, r désigne la distance entre deux atomes d'or.

10.1 Potentiel Lennard-Jones

Le potentiel de Lennard-Jones (LJ) est la fonction d'énergie potentielle la plus simple qui peut être appliquée à des atomes de métal en interaction, puisque c'est un potentiel de paire :

$$U(r)_{LJ} = \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (10.1)$$

où ϵ est l'énergie de dissociation, et σ la distance d'équilibre. Ces paramètres sont généralement optimisés pour reproduire des données expérimentales ou des calculs de chimie quantique. La forme de la partie attractive en r^{-6} est liée à la prise en compte des forces de van der Waals à longues portées (voir la partie I). La forme de la partie répulsive simplifie les calculs de dynamique moléculaire et n'a pas de justification théorique. En effet, comme cela a déjà été discuté dans la partie I, la partie répulsive d'un potentiel de paire doit être une exponentielle décroissante.

L'énergie totale du système solide s'obtient en sommant les interactions entre toutes les paires possibles du système :

$$E_{solide}^{LJ} = \epsilon \sum_i \sum_{i < j} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (10.2)$$

Les paramètres utilisés dans ce travail, $\epsilon = 0.2294$ eV et $\sigma = 2.951$ Å, sont issus des travaux de Heinz *et al.* [97]. Ces derniers ont montré que les potentiels LJ, qui sont généralement utilisés pour décrire des interactions entre atomes de gaz rares et

les autres systèmes en interactions à longue portée, pouvaient également reproduire correctement les propriétés de métaux selon le choix de leurs paramètres. Heinz *et al.* ont optimisé les paramètres ϵ et σ de façon à reproduire au mieux la densité, les tensions de surface, les propriétés d'interface avec l'eau et les molécules (bio)organiques, de même que les propriétés mécaniques. σ et ϵ ont servi de paramètres d'adimensionnement dans le code de dynamique moléculaire, le pas de temps est de 9 fs.

La force qui s'applique donc sur un atome i en interaction avec ses voisins est

$$\vec{F}_i^{LJ} = -\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} E_{solide}^{LJ} = -\sum_{j \neq i} \left. \frac{dU}{dr} \right|_{r_{ij}} \frac{\vec{r}_i - \vec{r}_j}{r_{ij}} = \sum_{j \neq i} \vec{f}_{ji} \quad (10.3)$$

10.2 Potentiel Quantum Sutton-Chen

Le modèle du potentiel de Sutton-Chen, proposé par Sutton et Chen en 1990, [118], est une version plus élaborée des potentiels multi-corps précédents (Glue [113, 114], Finis-Sinclair [115], ...). L'idée d'introduire des termes multi-corps tenait à reproduire la cohésion métallique. Ces potentiels ont aussi été mis au point de façon à décrire précisément les interactions à courtes portées. Dans le potentiel Sutton-Chen, les termes multi-corps incluent les interactions à longues portées de type van der Waals. [93] :

$$E_{solide}^{Q-SC} = \sum_i U(r)_{i,Q-SC} \quad (10.4)$$

$$U(r)_{i,Q-SC} = \sum_{j \neq i} \frac{1}{2} \Phi(r_{ij}) - c\epsilon\rho_i^{1/2} \quad (10.5)$$

où Φ est le potentiel de paire tenant compte de la répulsion entre les atomes :

$$\Phi(r_{ij}) = \epsilon \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^n \quad (10.6)$$

et la densité locale d'électrons est donnée par l'équation :

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^m \quad (10.7)$$

Les paramètres utilisés sont les suivants $\epsilon = 7.8052 \times 10^{-3}$ eV, $c = 53.581$, $n = 11$, $m = 8$ et $a = 4.0651$ Å [93]. Ils ont été optimisés de façon à reproduire le paramètre de maille, l'énergie de cohésion, le module d'élasticité isostatique, les constantes élastiques et les fréquences des phonons expérimentaux. L'aspect quantique de ce

potentiel vient du fait que l'énergie de point zéro due aux phonons (différents mode de vibration des atomes du solide) a été prise en compte lors de l'optimisation des paramètres. Le code est adimensionné par rapport à $\epsilon \times c$ et a du potentiel, le pas de temps est de 9 fs.

La force qui s'applique donc sur un atome i en interaction avec ses voisins est

$$\vec{F}_i^{Q-SC} = -\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} E_{solide}^{Q-SC} = -\sum_{j \neq i} \left[n \left(\frac{1}{r_{ij}} \right)^{n+1} - cm \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r_{ij}} \right)^{m+1} \frac{1}{\sqrt{\rho_i}} \right] \frac{\vec{r}_i - \vec{r}_j}{r_{ij}} \quad (10.8)$$

10.3 Potentiels EAM

Le modèle de l'atome "immergé" (EAM) tient compte de façon plus générale de l'interaction entre un atome du solide et la densité électronique créée par ses voisins. L'expression de l'énergie totale est similaire à celle du potentielle Q-SC :

$$E_{solide}^{EAM} = \sum_i U(r)_{i,EAM} \quad (10.9)$$

$$U_{i,EAM}(r) = \sum_{j \neq i} \frac{1}{2} \Phi(r_{ij}) + F_i(\rho_i) \quad (10.10)$$

où $F_i(\rho_i)$ est l'énergie d'intégration nécessaire pour placer un atome i dans la densité électronique ρ_i créée par les atomes environnant l'atome i . $\Phi(r_{ij})$ est l'interaction de paire, répulsive et attractive, entre les atomes i et j . La densité électronique que va percevoir l'atome i peut s'écrire comme la somme des contributions de tous les autres atomes j distants de r_{ij} de l'atome i : $\rho_i = \sum_{i \neq j} f(r_{ij})$. En pratique, les fonctions Φ , F et ρ peuvent prendre des expressions différentes dépendant des propriétés que l'on cherche à reproduire au mieux.

La force qui s'applique donc sur un atome i en interaction avec ses voisins est

$$\begin{aligned} \vec{F}_i^{EAM} &= -\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} E_{solide}^{EAM} \\ &= -\sum_{j \neq i} \left[\frac{1}{2} \frac{\partial \Phi}{\partial r} \Big|_{r=r_{ij}} + \frac{\partial F}{\partial \rho} \Big|_{\rho=\rho_i} \frac{\partial \rho}{\partial r} \Big|_{r=r_{ij}} + \frac{\partial F}{\partial \rho} \Big|_{\rho=\rho_j} \frac{\partial \rho}{\partial r} \Big|_{r=r_{ij}} \right] \frac{\vec{r}_i - \vec{r}_j}{r_{ij}} \end{aligned} \quad (10.11)$$

La plupart des potentiels EAM de la littérature sont décrits sur des grilles de points et donc les valeurs ne sont pas facilement accessibles [94]. Dans l'approche utilisée dans ce travail, des formes analytiques sont plus appropriées du fait que seul le temps est discrétisé. Nous avons pu obtenir les valeurs du potentiel de Grochola *et al.* [95] que nous avons interpolées par des fonctions analytiques selon les équations suivantes :

$$\rho_i = \sum_{i \neq j} f(r_{ij}) \quad (10.12)$$

avec la limite en distance $r_{cut} = 6 \text{ \AA}$ dans la somme, où la densité électronique ρ est décomposée en contributions de paires, $f(r)$. $f(r)$ est reproduit dans la Figure 10.1.

$$f(r) = v \exp(-a(r - r_e)^2) + (b - cr - dr^2) \quad (10.13)$$

avec r compris entre 1.7 et 6 \AA .

Il existe des versions plus sophistiquées des potentiels EAM où la densité est décrite en termes multi-corps [96].

$$F(x) = ax + bx^3 \quad (10.14)$$

où $F(x)$ est la fonction d'immersion qui traduit l'interaction de l'atome i avec la densité électronique créée par les autres atomes de métal autour de lui.

$$\Phi(r) = -\alpha(1 + \beta(r/r_a - 1)) \times (\exp(-\beta(r/r_a - 1))) \quad (10.15)$$

Cette forme du potentiel de paire, combinant partie répulsive et partie attractive, a été suggérée par Cai et Ye [121].

TABLE 10.1 – Paramètres du potentiel EAM associés aux Equations (10.13), (10.14), et (10.15) et ajustés aux données de la référence [95].

f	F	Φ
$v = 1.24216$	$a = -4.044721 \text{ eV}$	$\alpha = 0.145868 \text{ eV}$
$a = 5.71783 \text{ \AA}^{-1}$	$b = 1.223112 \text{ eV}$	$\beta = 7.89115$
$b = 0.32181$		$r_a = 2.98444 \text{ \AA}$
$c = 0.121236 \text{ \AA}^{-1}$		
$d = -0.0114542 \text{ \AA}^{-2}$		
$r_e = 1.51423 \text{ \AA}$		
RMS = 0.002	RMS = 0.119 eV	RMS = 0.018 eV

Les différents paramètres ont été ajustés aux données issues de la référence [95] et les résultats sont donnés dans la Table 10.1.

Un deuxième potentiel analytique de type EAM a été testé. Les fonctions et les paramètres sont issus des travaux de Cai et Ye [121] et de la thèse de Park [122] sur la modélisation de nano-fils d'or. Les équations décrivant ce potentiel sont données ci-dessous et dans le Tableau 10.2 : La fonction ϕ est de la même forme que le potentiel de paire utilisé pour interpoler les données de Grochola *et al.* (voir l'équation (10.15)).

$$F(x) = -a \left[1 - \log \left(\sqrt{\frac{x}{12}} \right) \right] \sqrt{\frac{x}{12}} + b \frac{x}{12} \quad (10.16)$$

La forme de cette fonction nécessite d'imposer la condition suivante : si $x = 0$, $F(x) = 0$.

$$f(r) = \exp -a(x - r_e) \quad (10.17)$$

avec un r_{cut} de 6 Å pour le calcul de la densité selon l'équation (10.12), $f(r)$ est présenté dans la Figure 10.1. Les paramètres b et r_e ont été utilisés pour l'adimensionnement avec le potentiel de Park, le pas de temps est alors de 6 fs.

A titre de comparaison avec le potentiel EAM de Grochola *et al.*, les différentes parties du potentiel EAM de Park ont été tracées dans les Figures 10.1, 10.2 et 10.3. Il est évident que les différents morceaux pris séparément sont très différents, alors que les analyses suivantes montrent que les propriétés des solides sont très comparables (voir le Tableau 10.4 et les Figures 10.4 et 10.10).

TABLE 10.2 – Paramètres du potentiel EAM de Park associés aux Equations (10.15), (10.16) et (10.17) et ajustés aux données de la référence [122].

ρ	F	Φ
$a = 4.6 \text{ Å}^{-1}$	$a = -3.03 \text{ eV}$	$\alpha = 0.5317 \text{ eV}$
$r_e = 2.885 \text{ Å}$	$b = 0.3681 \text{ eV}$	$\beta = 1.9324$
		$r_a = 1.2714 \text{ Å}$

FIGURE 10.1 – Fonction de la densité électronique des potentiels EAM et EAM Park, $f(r)$, (Equations (10.13) et (10.17), Tables 10.1 et (10.2)). La fonction EAM est comparée aux données issues des travaux de Grochola *et al.* [95].

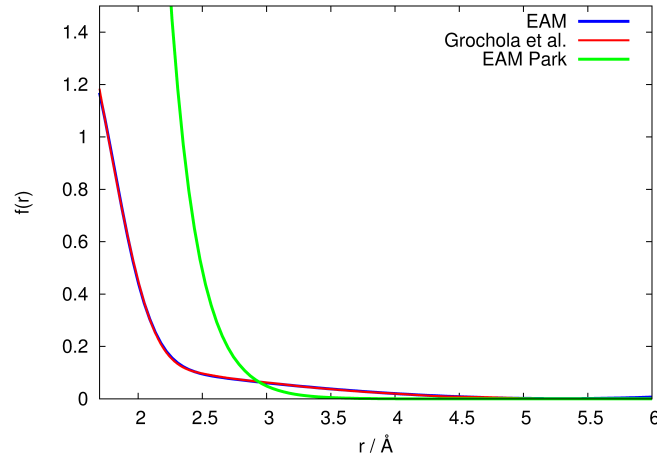
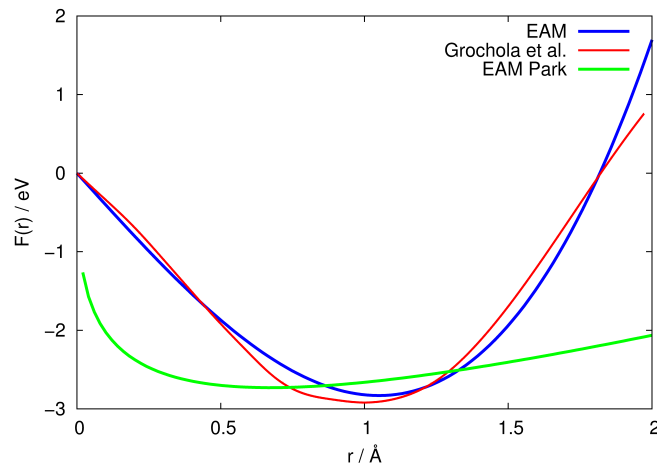


FIGURE 10.2 – Partie d'immersion des potentiels EAM et EAM Park, $F(x)$, (Equations (10.14) et (10.16), Tables 10.1 et 10.2). La fonction EAM est comparée aux données issues des travaux de Grochola *et al.* [95].

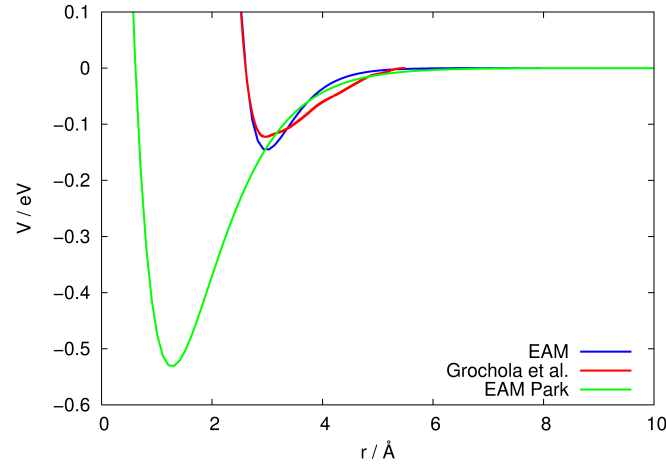


10.4 Comparaison des potentiels

De façon à vérifier que nous avons correctement implémenté les potentiels pour l'or et afin de les comparer, nous avons recalculé l'énergie de cohésion comme

l'énergie d'interaction d'un atome situé au coeur du solide CFC en interaction avec ses voisins distants au maximum de 10 Å. La liste des voisins est donnée dans le Tableau 10.3. La densité ρ a été calculé avec un cut-off de 6 Å. Pour chaque potentiel, la distance optimales entre les premiers voisins est comparée à la valeur associée au potentiel dans la littérature ainsi que l'énergie de cohésion dans le Tableau 10.4. Les valeurs calculées sont en bon accord avec les résultats précédents. On peut noter une différence maximale d'environ 0.1 eV avec la valeur expérimentale et une différence d'environ 0.1 eV entre la valeur reportée par Grochola *et al.* [95] et la valeur issue de nos travaux. Cette différence provient certainement du fait que ce potentiel EAM a été interpolé par rapports aux données de Grochola *et al.*

FIGURE 10.3 – Partie de paire des potentiels EAM et EAM Park, $\Phi(r)$, (équations (10.15), Tableaux 10.1 et 10.2). La fonction est comparée aux données issues des travaux de Grochola *et al.* [95].



Les énergies des surfaces ont été évaluées selon la formule suivante :

$$\gamma = \frac{2E_S - E_U}{2A} \quad (10.18)$$

où A est l'aire de la surface, E_S l'énergie d'une tranche de 5 couches et E_U , l'énergie d'une tranche de 10 couches ($a = 4.07$ Å, 100 atomes par couches). Les conditions aux limites périodiques ont été appliquées pour les directions x et y , perpendiculaires à l'épaisseur de la tranche. Les énergies de surface ainsi obtenues sont comparées

aux résultats de la littérature dans le Tableau 10.4. Pour les potentiels pour lesquels ces énergies ont été déterminées auparavant (LJ, Q-SC EAM), les résultats ainsi obtenus sont dans un accord raisonnable inférieur à 15 %. Pour le potentiel EAM de Park, la valeur calculée est comprise entre celle du Q-SC et celle de l'EAM. Les différents potentiels présentent des énergies de la surface (111) assez différentes. De façon assez surprenante, le LJ a une valeur très proche de l'expérience (1 %). L'EAM reproduit aussi assez bien cette valeur, alors que le potentiel EAM de Park s'en éloigne davantage.

TABLE 10.3 – Liste de plus proches voisins d'un réseau CFC. Les distances sont données par rapport au paramètre de maille a .

Distance	0.707	1.000	1.225	1.414	1.581	1.732
Nombre de voisins	12	6	24	12	24	8
Distance	1.871	2.000	2.121	2.236	2.345	2.449
Nombre de voisins	48	6	36	24	24	24

Les énergies de surface calculées présentées dans le Tableau 10.4 démontrent que pour tous les potentiels de solide utilisés, la surface (100) demande une énergie de formation plus importante que la surface (111), ce qui est en accord avec les densités atomiques des surfaces : 98% pour (111) et 79% pour (100). On peut également noter que les différences d'énergie entre (111) et (100) évoluent selon les potentiels de solide. La différence est de 0.0684 J.m^{-2} pour LJ, 0.1056 J.m^{-2} pour Q-SC, 0.1121 J.m^{-2} pour EAM et 0.0527 J.m^{-2} pour EAM Park.

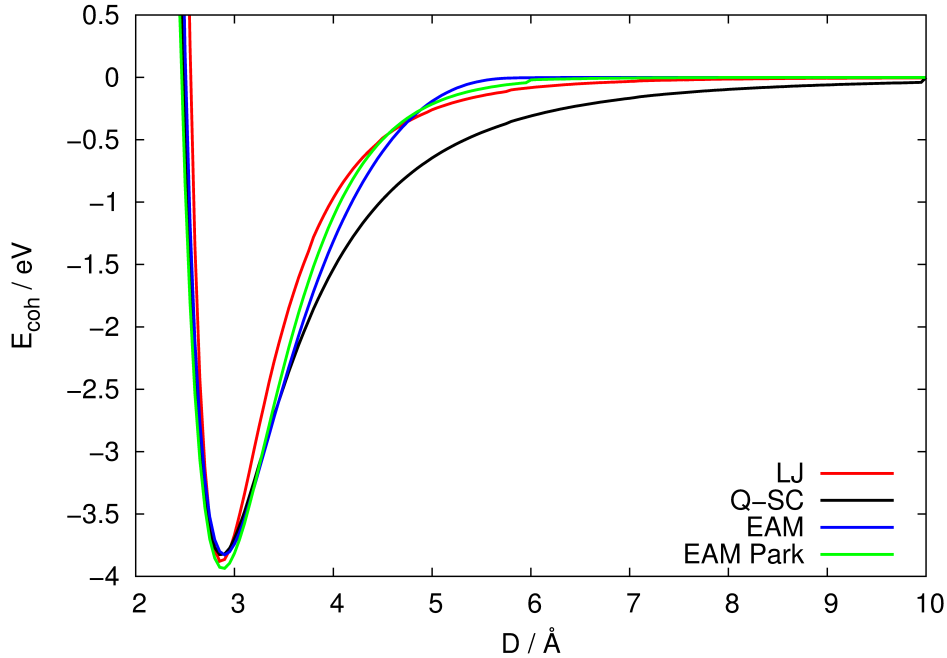
Les paramètres reportés dans le Tableau 10.4 pour le potentiel de Lennard-Jones sont en bon accord avec les résultats obtenus à l'aide de potentiels plus élaborés (Q-SC ou EAM), hormis le module d'élasticité isostatique B . Ce fait est bien connu pour être l'un des défauts majeurs des potentiels de paire pour la description des solides métalliques. Il a été démontré que ce défaut peut être corrigé en ajoutant un terme dépendant de la densité électronique comme en présentent les potentiels Q-SC ou EAM [126]. En particulier, les énergies de cohésion et de surface sont très proches des valeurs expérimentales. A titre d'information, le potentiel LJ a été comparé aux potentiels de paire EAM sur la Figure 10.5.

TABLE 10.4 – Propriétés de l'or déterminées à partir des potentiels LJ, Q-SC, EAM et EAM Park utilisés dans ce travail et comparée aux valeurs expérimentales : le paramètre de maille a (Å), Distance entre les premiers voisins D (Å), module d'élasticité isostatique B (GPa), les énergies de surface γ_{SV} (J.m⁻²).

	Expérience	LJ [97]	Q-SC [93]	EAM [95]	EAM Park [122]
a (Å)	4.07-4.0786 [123, 82]	4.0778	4.0651	4.0701	
D (Å)	2.884 [82]	2.883	2.874	2.878	
D calculée* (Å)		2.870	2.871	2.899	2.883
E_{coh} (eV)	3.93 [95]		3.81	3.924	
E_{coh} calculée* (eV)		3.8860	3.8299	3.8278	3.9392
B (GPa)	173-180.32 [124]	133	175.53	180.26	
$\gamma_{SV}^{(111)}$ (J.m ⁻²)	1.54-1.48 [125]	1.540	0.670	1.197	
$\gamma_{SV}^{(100)}$ (J.m ⁻²)	1.54-1.48 [125]	1.609	0.757	1.296	
$\gamma_{SV}^{(110)}$ (J.m ⁻²)	1.54-1.48 [125]		0.808	1.533	
$\gamma_{SV}^{(111)}$ calculée (J.m ⁻²)		1.5557	0.7267	1.3766	0.9621
$\gamma_{SV}^{(100)}$ calculée (J.m ⁻²)		1.6241	0.8323	1.4887	1.0148

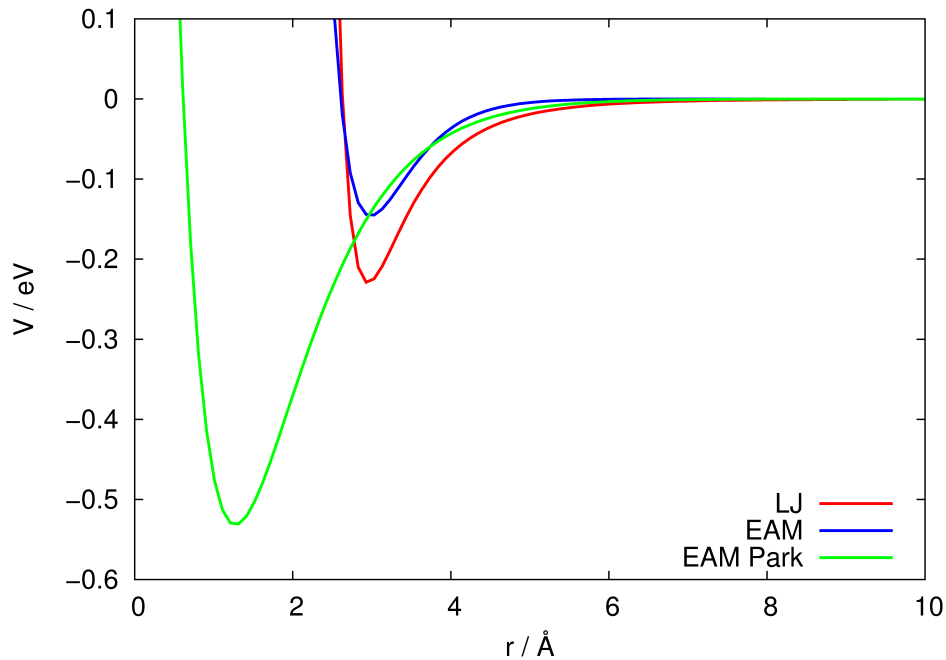
* $r_{cut} = 20$ Å.

FIGURE 10.4 – Energie de cohésion (eV) du solide par paire d'atomes en fonction de la distance entre les plus proches voisins, D (Å).



Les potentiels LJ et EAM sont du même ordre de grandeur avec des parties répulsives très similaires. Par contre, le puits LJ est plus profond d'environ 75 meV. Cette profondeur plus accentuée dans le potentiel LJ s'explique du fait que le potentiel EAM présente une interaction attractive supplémentaire contenue dans la fonction d'immersion F . Les résultats pour l'énergie de cohésion montrent bien que la partie attractive du potentiel LJ inclut de façon approchée cette interaction avec la densité électronique. Le potentiel de paire EAM Park est par contre très différent des potentiels EAM et LJ. Il est clair que la fonction F de ce potentiel compense cette différence. La comparaison avec le potentiel Q-SC est impossible car le terme de paire ne contient que la partie répulsive. Les termes attractifs, interaction de paire + interaction avec la densité électronique, sont combinés ensemble dans le terme qui dépend de la densité, $c\epsilon\rho^{1/2}$.

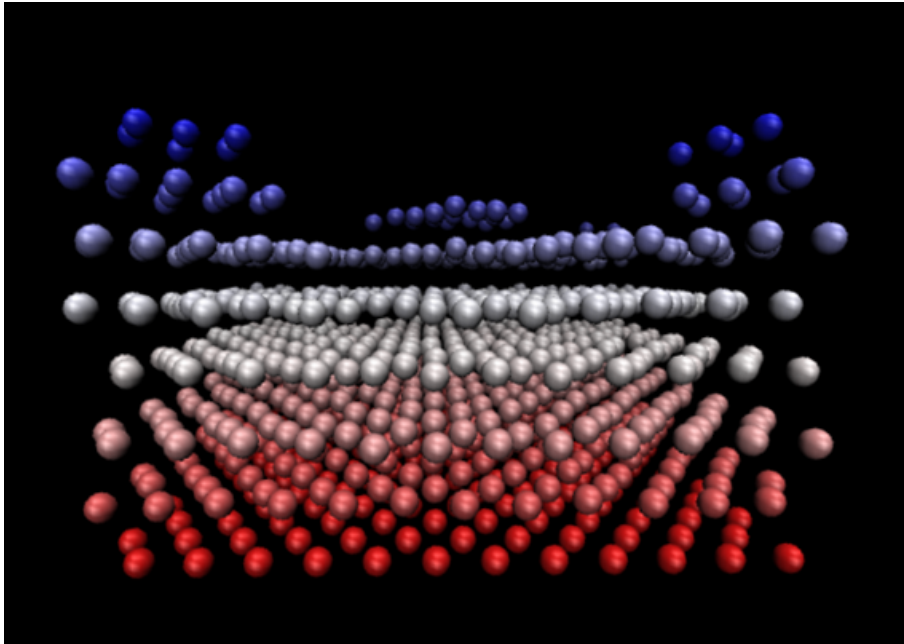
FIGURE 10.5 – Comparaison des parties de paires pour les potentiels de solide.



10.5 Surface rugueuse aléatoire

Afin de vérifier l'effet de la rugosité sur les effets aux interfaces, des surfaces ont été obtenues par dynamique moléculaire en projetant des atomes d'or à partir de la limite du domaine de simulation vers la surface contenant déjà 3 couches d'atomes incluant les couches fixées et thermostatées. L'ensemble atome+surface est maintenu à une température de 300 K. Au total, la surface rugueuse contient 934 atomes dont 430 qui ont été projetés. Un exemple de surface aléatoire ainsi obtenue avec le potentiel Q-SC est présenté dans la Figure 10.6. Ce type de surface a pu être obtenu à partir des potentiels LJ, Q-SC et EAM Park, mais il s'est avéré impossible de construire une surface rugueuse aléatoire à l'aide du potentiel EAM. L'explication est donnée par la suite.

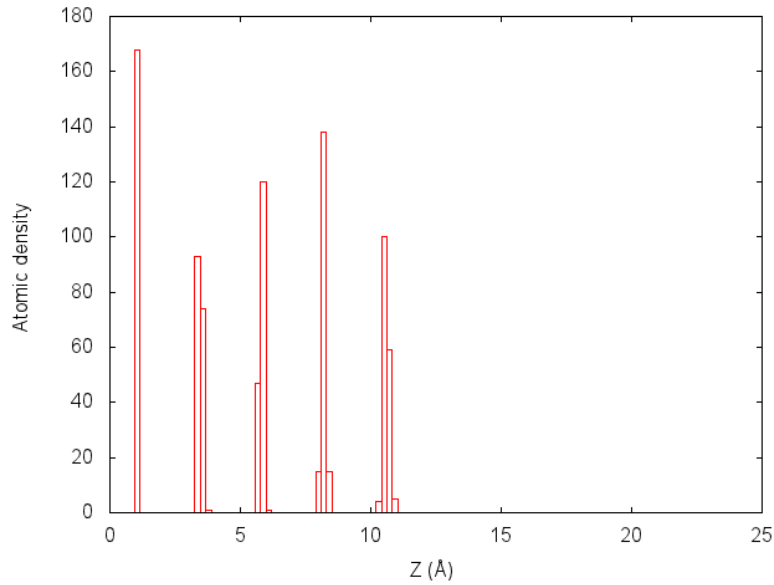
FIGURE 10.6 – Surface rugueuse. Dépôt de Au de façon aléatoire à 300 K à partir d'une surface contenant déjà 3 couches d'atomes. $\Delta h_{\max} \approx 9\text{\AA}$.



La rugosité ainsi atteinte a été évaluée en comparant les densités atomiques d'une surface rugueuse et d'une surface "lisse" (111) au cours de la simulation. Pour pouvoir comparer les surfaces dans les mêmes conditions, une couche a été retirée de la surface lisse amenant le nombre d'atomes dans la cellule à 840 qui est le nombre

total d'atomes présents dans la surface rugueuse après projection. Les Figures 10.7 et 10.8 présentent la densité suivant la normale à la surface pour les surfaces lisses et rugueuses respectivement, tandis que la Figure 10.9 présente directement les deux densités dans la même figure pour mieux les comparer.

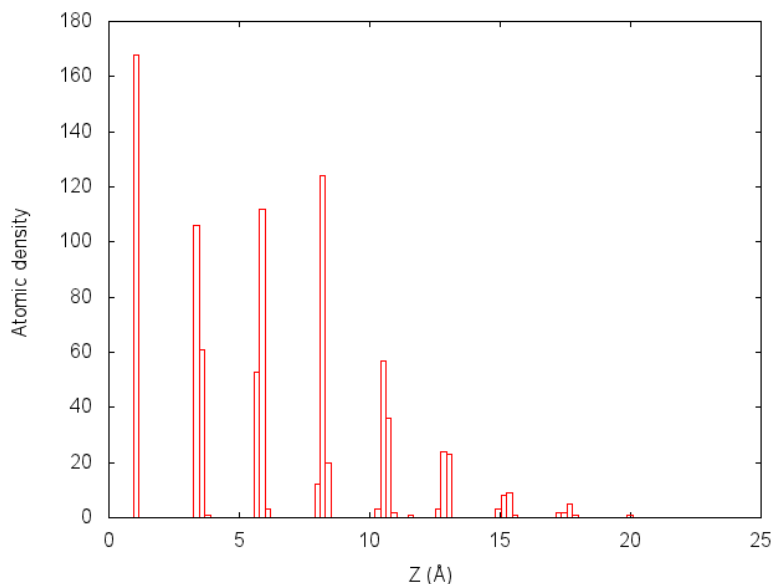
FIGURE 10.7 – Densité atomique d'une surface lisse suivant la direction normale à la surface



Chacun des pics des Figures 10.7, 10.8 et 10.9 présentent le nombre d'atomes situés dans une région de 0.25 \AA . On voit bien la séparation entre les couches de la surface à approximativement 2.71 \AA entre les pics, nous montrant bien la structure cristallographique CFC de l'or. De même que l'on voit le déplacement des atomes autour des positions d'équilibre des couches avec les pics inférieurs en intensité directement accolés au pics d'intensités supérieures. On constate que sur les couches les plus externes des surfaces les atomes sont plus libres de leurs mouvements autour de leur position d'équilibre que les couches les plus profondes. La Figure 10.9 permet de voir que la 4^{ème} couche de la surface rugueuse est pratiquement remplie. A partir de la 5^{ème} couche des pics vont se former sur la surface rugueuse de sorte que les atomes absents par rapport à la surface lisse se retrouvent au dessus de la 5^{ème} couche. On voit que la taille d'un pic de la surface rugueuse atteindra difficilement 1 nm en comparant la distance entre les atomes les plus éloignés de l'origine et les atomes de la 4^{ème} couche. La rugosité moyenne de nos surfaces rugueuses se trouve donc très

en dessous de 1 nm. Nos surfaces aléatoires sont donc faiblement rugueuses.

FIGURE 10.8 – Densité atomique d’une surface rugueuse suivant la direction normale à la surface

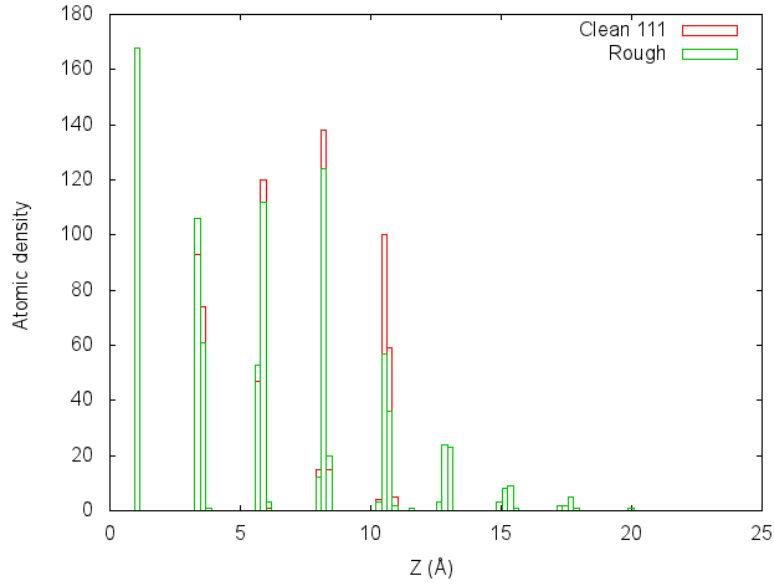


Pour comprendre la façon dont les atomes d’or vont se déposer sur la surface selon le potentiel de solide utilisé, l’énergie d’interaction globale entre un atome d’or et un cluster (111) composé de 500 atomes a été évaluée à l’aide des équations (10.2), (10.4) et (10.9) en fonction de la distance entre l’atome et la surface. Ce cluster, présenté sur la Figure 10.11, est composé de 5 couches avec un paramètre de maille $a = 4.07$ Å. Ce paramètre correspond à une valeur médiane des paramètres optimum des différents potentiels de solide testés. Les conditions aux limites périodiques ont été imposées dans les directions orthogonales à la direction du dépôt, Z . Les courbes obtenues pour les potentiel LJ, Q-SC, EAM et EAM Park sont présentées sur la Figure 10.10.

Les potentiels présentent des allures similaires : la distance d’équilibre est autour des 2.5 Å comme attendu pour un réseau CFC parfait et une profondeur autour de 4 eV. Le potentiel LJ est le plus profond, la partie attractive de sa courbe est proche de celle du potentiel Q-SC qui a pourtant une énergie d’interaction proche de -4 eV à l’équilibre avec une distance de 2.5 Å. Les potentiels EAM et EAM Park

ont des parties attractives très similaires. Cependant, l'EAM Park a une énergie d'interaction à l'équilibre inférieure à -4.4 eV et plus courte de 0.2 Å par rapport à l'EAM, sans doute à cause du potentiel de paire EAM Park beaucoup plus attractif.

FIGURE 10.9 – Comparaison entre les densité des surfaces lisse et rugueuse

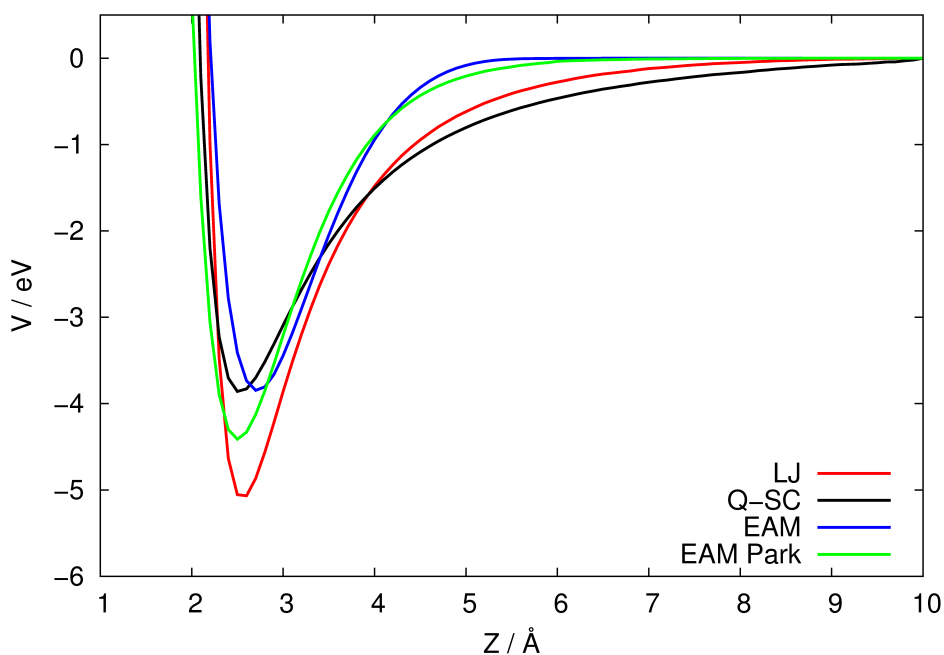


La dynamique du dépôt des atomes d'or peut s'analyser en regardant la dérivée de l'énergie d'interaction par rapport à Z , la distance entre l'atome d'or et la surface. Cette force "globale" a été évaluée pour les 4 potentiels d'interaction présentés dans la Figure 10.10. Les courbes résultantes sont données dans la Figure 10.12. Hormis le potentiel EAM, les 3 autres ont une force qui admet un minimum pour $Z \approx 3$ Å. Les forces LJ et EAM Park sont d'amplitudes comparables au minimum, -3.5 eV.Å⁻¹, tandis que la force Q-SC est minimale vers -2 eV.Å⁻¹. La force EAM est, quant à elle, minimale à -2.9 eV.Å⁻¹ pour une distance plus longue de 3.2 Å.

A l'heure actuelle, le potentiel EAM fitté à partir des données de Grochola *et al.* [95] n'a pas permis d'obtenir une surface d'or stable par DM et les raisons de ce problème n'ont pas encore été trouvées. La forme de la fonction d'immersion utilisée par Grochola est raide et haute en énergie dans les limites de la densité comparée au choix de Park, il est envisageable que les systèmes hors équilibre en soient donc grandement impactés. La surface rugueuse EAM ne serait pas stable à cause de la

fonction d'immersion qui est trop énergétique à faible valeur de ρ , attirant ainsi de façon trop importante les atomes d'or projetés pour construire la surface.

FIGURE 10.10 – Energie potentielle par paire issue de l'interaction globale entre un atome d'or et le cluster d'or (111) de la Figure 10.11. Des conditions périodiques selon les directions x et y ont été imposées pour le calcul des interactions. L'atome d'or se dépose selon z au dessus d'un site fcc situé au centre du cluster.



Ainsi, hormis le potentiel EAM issu des données fittées de Grochola *et al.*, les différents potentiels pour l'or qui ont été décrits dans ce chapitre sont donc utilisés pour déterminer le TMAC par dynamique moléculaire. Les surfaces rugueuses aléatoires permettent de mieux reproduire les surfaces expérimentales qui sont rapidement décrites dans la suite et le TMAC a été également évalué pour elles.

FIGURE 10.11 – Vue selon (x, y) du cluster d'or (111) composé de 5 couches, pour un total de 500 atomes. La première couche est en bleue (sites *atop*), la deuxième en vert (sites *hcp*) et la troisième en rouge (sites *fcc*). Le paramètre de maille est fixé à 4.07 Å, $r_{cut} = 10$ Å.

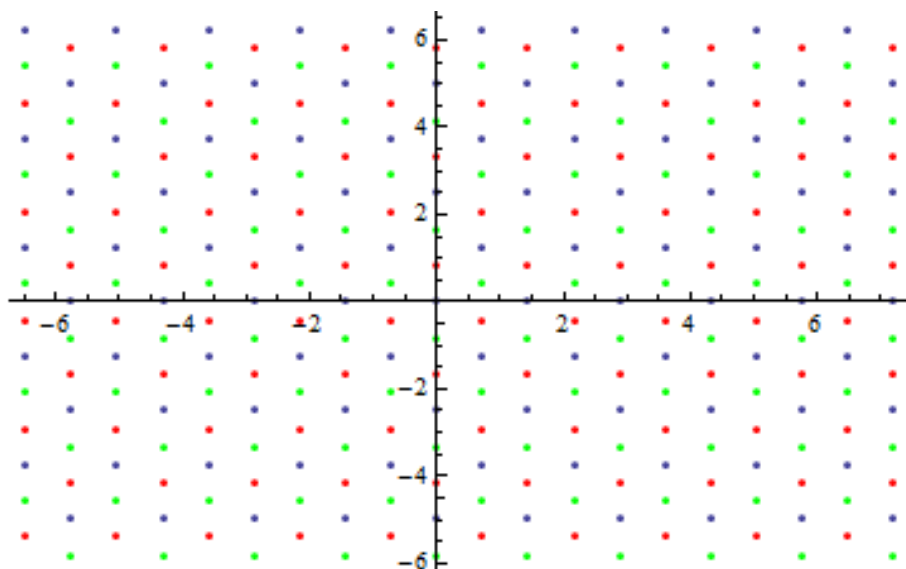
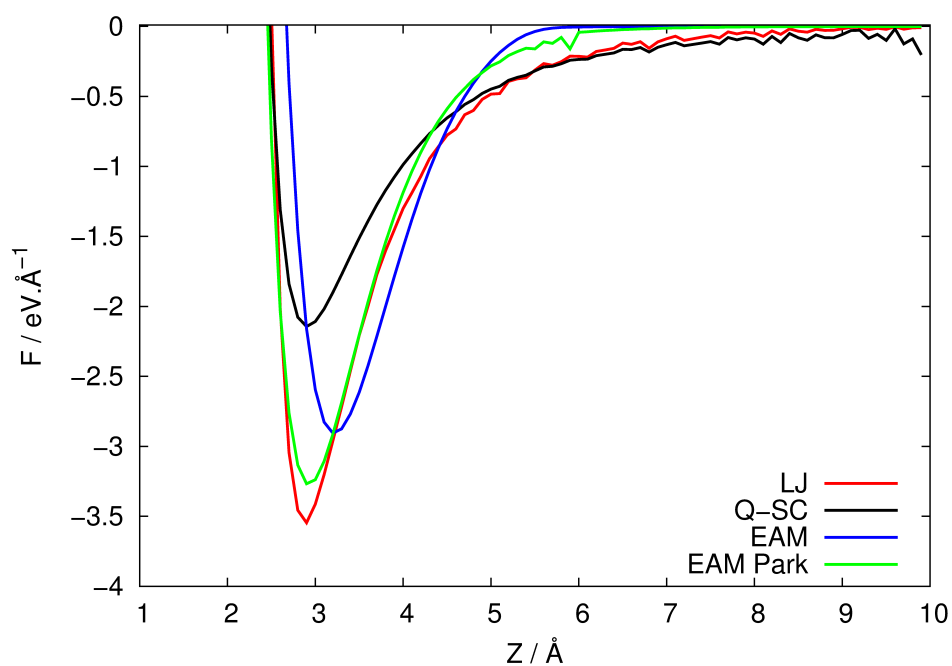


FIGURE 10.12 – Force par paire issue de l'interaction globale entre un atome d'or et le cluster d'or (111) de la Figure 10.11. Des conditions périodiques selon les directions x et y ont été imposées pour le calcul des interactions. L'atome d'or se dépose selon z au dessus d'un site fcc situé au centre du cluster.



Chapitre 11

Résultats et comparaison avec l'expérience

11.1 Détermination du TMAC expérimental de l'argon sur une surface d'or

Comme le TMAC est très dépendant des conditions à l'interface gaz-surface et du potentiel d'interaction gaz-surface, il est difficilement déterminable théoriquement. De fait plusieurs types d'expériences ont été mises en place pour le mesurer pour différents couples de gaz-surface. On trouve dans la littérature des expériences de projection de faisceaux moléculaires sur surface, avec contrôle de la direction et de l'énergie des faisceaux incidents et sortants. L'expérience de Knechtel et Pitts [127] se rapproche de nos travaux à la différence que c'est l'ion positif d'argon Ar^+ qui a été projeté sur la surface d'or. Leurs expériences ont conduit à des valeurs de TMAC comprises entre 0.5 et 0.95. Il est à noter que l'énergie incidente des particules projetées est plus importante que l'énergie des particules dans une conduite micro- ou nano-métrique avec une densité très faible de gaz. Il y a donc une différence non négligeable entre les TMAC obtenus par projection de faisceaux moléculaires et ceux issus d'écoulements aux échelles micro- et nano-métriques.

Le TMAC a également été mesuré en regardant l'effet d'un flux de gaz sur un rotor (spinning rotor gauge). Le rotor est ralenti par la vitesse de glissement du gaz et la vitesse angulaire du rotor permet de remonter à la valeur du TMAC. Pour l'argon, il existe principalement des expériences sur des rotors recouverts d'acier [128, 129, 130]. L'expérience la plus simple à mettre en place reste celle de la mesure du débit massique dans des micro-conduites qui permet de remonter au TMAC en se

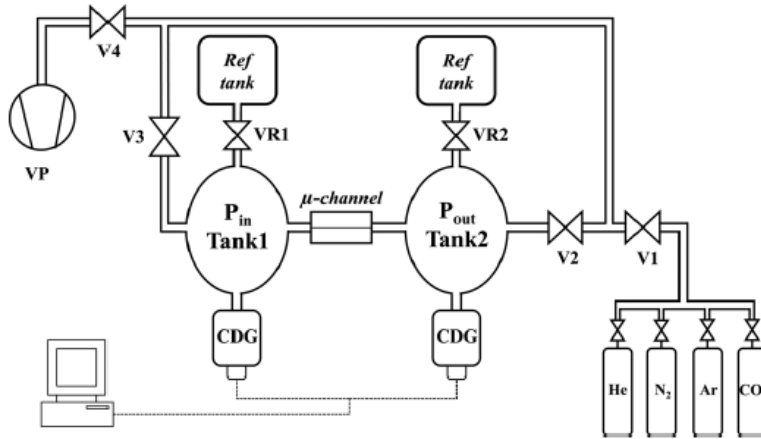
basant sur l'expression de la vitesse de glissement. Ce sont principalement des flux de gaz d'argon dans des micro-conduites de silice qui ont été étudiés [131, 132, 133]. Il existe très peu de résultats de TMAC entre l'argon et une surface d'or. Nous allons présenter dans la suite les résultats expérimentaux obtenus par mesure du débit massique.

11.1.1 Dispositif expérimental

Le TMAC de l'argon sur une surface d'or a été mesuré expérimentalement dans des micro-conduites de forme rectangulaire durant la thèse de M. Hadj Nacer encadré par Mme Graur Irina au laboratoire IUSTI de l'Université d'Aix Marseille [134]. La technique de l'élévation de pression à volume et à température constants a été appliquée pour mesurer indirectement le débit massique du gaz d'argon dans les micro-conduites d'or.

Le dispositif expérimental est présenté dans le schéma 11.1. Il est composé de deux réservoirs Tank1 et Tank2 reliés entre eux par la micro-conduite à étudier. Ils sont chacun additionnés à un capteur de pression et de température (CDG sur le schéma.). Le dispositif est relié à une pompe VP pour faire le vide et imposer la pression ainsi qu'à des bombonnes du gaz à tester. Le dispositif est adjoit de vannes pour isoler les réservoirs de la pompe et des bombonnes.

FIGURE 11.1 – Schéma du dispositif expérimental [134].



La mesure du débit massique du gaz d'argon est réalisée en imposant une différence de pression entre les deux réservoirs et en enregistrant l'évolution de la pression et de la température des deux réservoirs en fonction du temps. L'expérience se déroule à température ambiante qui est maintenue constante à 297 K, respectant ainsi la condition de l'état stationnaire. La procédure se déroule comme suit :

Dans un premier temps, toutes les vannes sont ouvertes et la pompe est actionnée pour remplir le dispositif de gaz d'argon. Ensuite la pression d'entrée p_{en} est ajustée dans le réservoir Tank 2 en fermant la pompe et en ouvrant les bombonnes de gaz, la pression désirée est ajustée en vérifiant le capteur de pression. Le Tank 2 est ensuite isolé, et la pression de sortie p_{so} est ajustée dans le Tank 1 en ouvrant la pompe. Les deux réservoirs sont ensuite isolés et la mesure peut commencer. Les évolutions de la pression et de la température sont enregistrées dans chacun des deux réservoirs pendant un délais variant de quelques secondes à quelques minutes.

11.1.2 Détermination du TMAC à partir des données expérimentales

Le débit massique est déduit de la loi des gaz parfaits dans la micro-conduite :

$$pV = mRT \quad (11.1)$$

avec p la pression dans Tank 1, V le volume total des réservoirs et de la micro-conduite, m la masse du gaz d'argon, T la température et R la constante spécifique de l'argon. La température étant constante, la variation de pression étant faible et le volume total étant très supérieur aux volumes des micro-conduites, la condition de l'état stationnaire est établie. On peut donc écrire le débit massique comme la variation de la masse en fonction du temps :

$$\frac{dm^{exp}}{dt} = \frac{V}{RT} \frac{dp}{dt} \quad (11.2)$$

La pression a été enregistrée en fonction du temps est interpolée par une droite de la forme :

$$p(t) = at + b \quad (11.3)$$

a correspond donc à la dérivée de la pression $\frac{dp}{dt}$. L'erreur relative sur la mesure du débit massique est alors d'environ 4%.

Pour relier le débit massique au TMAC, l'équipe de M. Hadj Nacer a mis en place une approche originale bi-dimensionnelle de résolution analytique des équations de Navier-Stokes pour décrire un débit massique microscopique entre deux plaques parallèles. L'équation de Navier-Stokes de la composante tangentielle d'un débit isotherme dans une micro-conduite s'écrit :

$$\Delta v_z = \frac{1}{\mu} \frac{dp}{dz} \quad (11.4)$$

en ajoutant comme condition limite aux surfaces, la condition de glissement au second ordre dans une conduite rectangulaire :

$$v_z|_s = \pm A_1 \lambda \left. \frac{\delta v_z}{\delta \vec{n}} \right|_s - A_2 \lambda^2 \Delta v_z|_s \quad (11.5)$$

avec $A_1 = \frac{\sigma_p}{k_\lambda}$, $A_2 = \frac{\sigma_{2p}}{k_\lambda^2}$, σ_p le coefficient de glissement adimensionné, k_λ un coefficient dépendant de la nature du gaz pour calculer le libre parcours moyen et \vec{n} le vecteur normal aux surfaces. L'opérateur laplacien permet de simplifier la résolution analytique des équations en le considérant comme un opérateur hamiltonien et permet donc de résoudre des équations simples des n fonctions propres d'espace $L_2(x, y)$.

Pour une conduite de hauteur h , de largeur l , de longueur L , de viscosité μ , de température T , de nombre de Knusden Kn , le débit massique de gaz s'exprime donc comme :

$$\frac{dm}{dt} = \frac{h^3 l \Delta p p_m}{12 \mu R T L} V_n \left(1 + 6 A_1 \frac{T_n}{S_n} K n_m + \frac{A_2 \pi^4 P + 1}{16 S_n P + 1} \ln P K n_m^2 \right) \quad (11.6)$$

avec

$$\begin{aligned} \Delta p &= p_{en} - p_{so} \\ P &= \frac{p_{en}}{p_{so}} \\ p_m &= \frac{(p_{en} + p_{so})}{2} \\ K n_m &= \frac{K n p_{in}}{p_m} \\ M_p &= \frac{h^3 l \Delta p p_m}{12 \mu R T L} \end{aligned} \quad (11.7)$$

et S_n , V_n et T_n sont des sommes des fonctions propres dans l'espace $L_2(x, y)$.

En appliquant l'équation (11.6) sur le débit massique expérimental et en normalisant sur M_p et V_n on obtient :

$$S^{exp} = \frac{\frac{dm}{dt}^{exp}}{M_p V_n} \quad (11.8)$$

en développant par la Méthode des moindres carrés au premier et au second ordre en K_n suivant le degré d'approximation désiré :

$$\begin{aligned} S^{exp} &= B_0^{exp} + B_1^{exp} K n_m \\ S^{exp} &= B_0^{exp} + B_1^{exp} K n_m + B_2^{exp} K n_m^2 \end{aligned} \quad (11.9)$$

Par identification, on extrait :

$$\sigma_p = \frac{B_1^{exp} k_\lambda S_n}{6T_n} \quad (11.10)$$

et l'expression de Sharipov [135] du coefficient de glissement permet de retrouver le TMAC σ :

$$\sigma_p(\sigma) = \frac{2 - \sigma}{\sigma} (1,016 - 0,1211(1 - \sigma)) \quad (11.11)$$

11.1.3 Élaboration et rugosité des micro-conduites rectangulaires d'or

Le processus d'élaboration des micro-conduites d'or est le suivant : une couche de résine photosensible à l'UV est déposée sur un wafer de silicium par lithographie. Un masque reprenant la forme rectangulaire des micro-conduites est apposé sur le wafer pour protéger la résine du rayonnement UV. Le wafer est irradié par UV, la résine non protégée par le masque est dégradée par le rayonnement. La méthode Drie est ensuite mise en place. Elle consiste à creuser les régions du wafer non protégées par la résine par un bombardement d' Ar^+ réalisé sous vide. La durée de bombardement est proportionnelle à la hauteur désirée des micro-conduites. Une couche d'or est ensuite appliquée par déposition en phase gazeuse. Le wafer est chauffé pour retirer la résine, la surface est ensuite de nouveau bombardée par les ions d'argon pour régler la rugosité de la surface. La fusion de deux wafers par thermocompression va permettre d'obtenir les micro-conduites. Une couche de résine pour protéger les cavités est appliquée sur le wafer, une couche d'or de 100 nm est ensuite déposée sur le wafer. La résine est retirée et les deux wafers correspondant à la même conduite vont pouvoir être montées ensemble. Les wafers sont alignés et assemblés en apposant une pression modérée à la température de 573 K. La coupe d'une micro-conduite peut être observé sur la Figure 11.2. Les dimensions et les rugosités des micro-conduites sont données dans le tableau 11.1.

FIGURE 11.2 – Section des micro-conduites A1 and A2. A1 à gauche, A2 à droite. Image issue de la thèse de M. Hadj Nacer [134] p16.

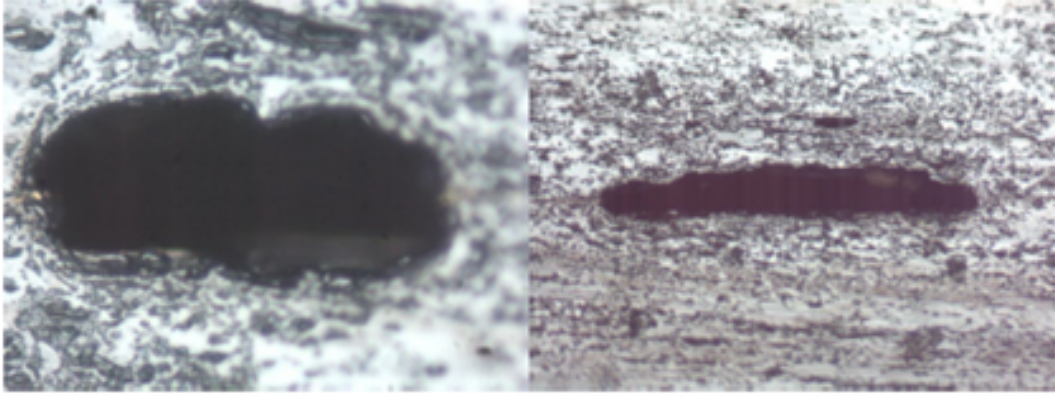


TABLE 11.1 – Dimensions et rugosités des différentes microconduites recouvertes d'or utilisées pour déterminer le TMAC du couple Ar-Au. Résultats issus de la thèse de M. Hadj Nacer [134] p17.

Conduite	R_q	Rugosité (10^{-9} m)	h (10^{-6} m)	l (10^{-6} m)	L (10^{-3} m)
A1		0.87	27.84	52.23	15.07
A2		0.87	27.60	107.65	15.00
A3		0.87	27.91	504.00	15.06
A4		1.08	25.80	1005.52	14.87

La rugosité des micro-conduites a été mesurée par un profilomètre avant la fusion des deux parties de la micro-conduite. La moyenne quadratique de la rugosité (R_q) est de l'ordre de 1 nm. Bien que nous n'ayons pas calculé le paramètre R_q pour les surfaces rugueuses que nous utilisons en dynamique moléculaire, les surfaces des micro-conduites de M. Hadj Nacer sont plus rugueuses que nos surfaces théoriques. En effet, la hauteur maximum accessible à nos surfaces atteint difficilement 1 nm. Par conséquent comme le TMAC est plus important quand la rugosité de la surface augmente (voir Table 11.1), nos TMAC simulés devraient être plus faibles que les TMAC obtenus expérimentalement.

Globalement, les résultats expérimentaux du Tableau 11.2 indiquent que la valeur à retenir pour le TMAC du couple Ar-Au est de l'ordre de 0.9 pour les micro-conduites qui ont été utilisées dans le travail de M. Hadj Nacer [134].

TABLE 11.2 – TMAC du couple Ar-Au déterminé expérimentalement pour les micro-conduites décrites dans le Tableau 11.1. La première ligne pour chaque conduite dénote le TMAC déterminé à partir de l'approximation au premier ordre, tandis que la seconde ligne donne le TMAC calculé au second ordre. Résultats issus de la thèse de M. Hadj Nacer [134] p104.

Conduite	σ
A1	0.867 ± 0.008
	0.906 ± 0.018
A2	0.981 ± 0.006
	0.989 ± 0.009
A3	0.938 ± 0.004
	0.965 ± 0.003
A4	0.978 ± 0.004
	1.009 ± 0.011

11.2 Résultats de Dynamique Moléculaire

Les potentiels de solide LJ, Q-SC et EAM Park ont été testés avec le potentiel de paire Ar-Au issus des calculs dIDF+ D_{as} .

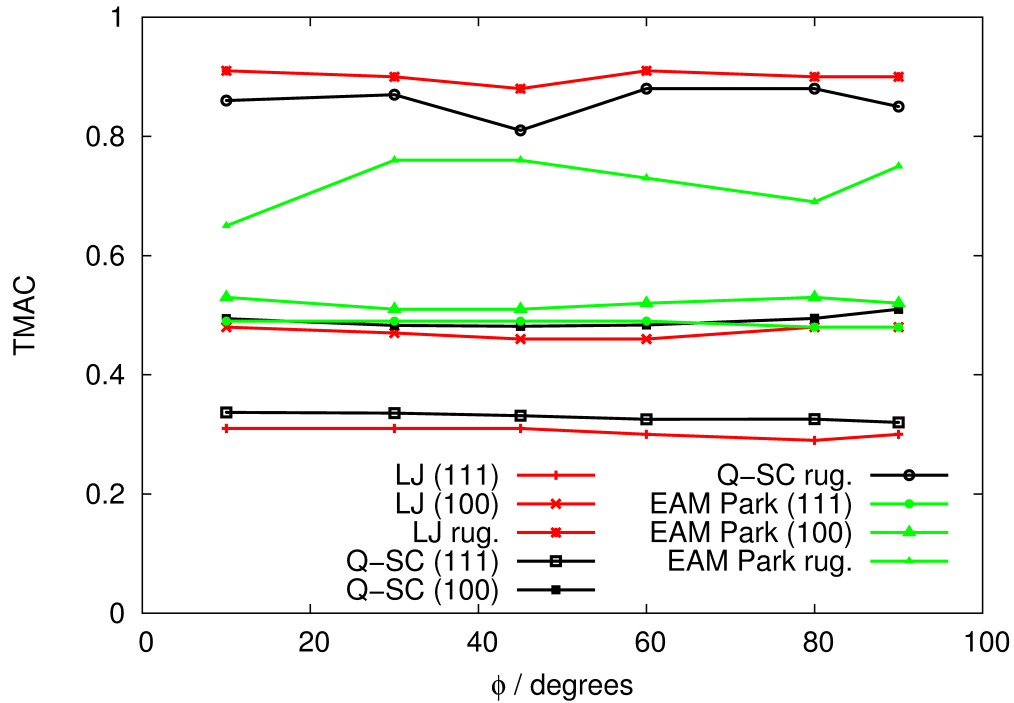
Les résultats du Tableau 11.3 et de la Figure 11.3 montrent que les différentes valeurs de TMAC sont à peu près constantes selon la variation de l'angle azimutal φ pour les surfaces (111) et (100). L'exploitation des TMAC moyens des surfaces rugueuses confirme que le TMAC n'est pas dépendant de l'angle φ pour les surfaces lisses et aléatoirement rugueuses. Ces résultats s'accompagnent du fait que les valeurs de TMAC sont très proches pour les potentiels LJ et Q-SC, alors qu'ils sont assez différents de ces valeurs quand ils sont obtenus en utilisant le potentiel EAM Park. En effet les potentiels LJ et Q-SC conduisent à des reproductions de la surface d'or relativement proches avec quelques différences notamment autour des énergies de surface (voir le Tableau 10.4 dans le chapitre précédent). Pour les potentiels LJ et Q-SC, les valeurs de TMAC sont les plus faibles, de l'ordre de 0.3, pour la surface (111) traduisant des collisions plus spéculaires tandis que les valeurs de TMAC passent à 0.5 pour la surface (100) et atteignent 0.85-0.9 pour les surfaces rugueuses. Ces valeurs démontrent que la surface (100) est plus rugueuse que la surface (111). Ce point est compréhensible si l'on regarde la Figure 6.2 et si l'on considère les

TABLE 11.3 – Variation du paramètre TMAC par rapport à l'angle azimutal φ , selon les différents potentiels pour l'or et les surfaces lisses (111), (100) et rugueuses, $\theta = 45^\circ$, $T_w = 300$ K ($T_g = 1.1T_w$). Le potentiel dlDF+D_{as} a été utilisé pour l'interaction Ar-Au.

φ (°)	LJ (111)	LJ (100)	Q-SC (111)	Q-SC(100)	EAM Park (111)	EAM Park (100)
10	0.31	0.48	0.34	0.49	0.49	0.53
30	0.31	0.47	0.34	0.48	0.49	0.51
45	0.31	0.46	0.33	0.48	0.49	0.51
60	0.30	0.46	0.33	0.48	0.49	0.52
80	0.29	0.48	0.33	0.49	0.48	0.53
90	0.30	0.48	0.32	0.51	0.48	0.52
Moy	0.30	0.48	0.33	0.49	0.49	0.52
φ (°)	LJ rug.				Moy	
10	0.90	0.91	0.94	0.87	0.91	
30	0.93	0.89	0.88	0.88	0.90	
45	0.83	0.87	0.90	0.91	0.88	
60	0.93	0.90	0.86	0.95	0.91	
80	0.89	0.97	0.95	0.81	0.91	
90	0.84	0.91	0.90	0.93	0.90	
Moy	0.89	0.91	0.91	0.89	0.90	
φ (°)	Q-SC rug.				Moy	
10	0.84	0.9	0.84	0.84	0.86	
30	0.90	0.82	0.88	0.87	0.87	
45	0.69	0.85	0.84	0.86	0.81	
60	0.82	0.94	0.84	0.9	0.88	
80	0.86	0.89	0.87	0.89	0.88	
90	0.85	0.81	0.88	0.85	0.85	
Moy	0.83	0.87	0.86	0.87	0.86	
φ (°)	EAM Park rug.		Moy			
10	0.74	0.57	0.65			
30	0.65	0.87	0.76			
45	0.80	0.72	0.76			
60	0.76	0.70	0.73			
80	0.65	0.72	0.69			
90	0.78	0.72	0.75			
Moy	0.73	0.72	0.72			

densités atomiques des plans (111) et (100). Dans le premier cas, la densité est égale à 98% tandis qu'elle n'est que de 79% pour la surface (100). Cette différence de densité confirme que les "creux" sont plus importants dans la surface (100) ce qui la rend plus rugueuse.

FIGURE 11.3 – Variation du paramètre TMAC par rapport à l'angle azimutal φ . Les valeurs sont issues du Tableau 11.3.



Cet aspect est d'autant plus vrai pour le potentiel EAM Park qui produit des surfaces dans lesquelles les atomes d'or bougent beaucoup plus autour de leur position d'équilibre. Cette légère relaxation provoque des valeurs de TMAC beaucoup plus élevées en comparaison des autres potentiels. Pour les surfaces lisses (111) et (100), le TMAC est pratiquement identique et vaut environ 0.5. Ce résultat peut être expliqué par le mouvement des atomes de la surface qui est plus important pour le potentiel EAM Park même pour la surface (111). Malgré cette explication les TMAC

TABLE 11.4 – Variation du paramètre TMAC par rapport à l'angle azimutal θ , selon les différents potentiels pour l'or et les surfaces lisses (111), (100) et rugueuses $\varphi = 45^\circ$, $T_w = 300$ K ($T_g = 1.1T_w$). Le potentiel dlDF+D_{as} a été utilisé pour l'interaction Ar-Au.

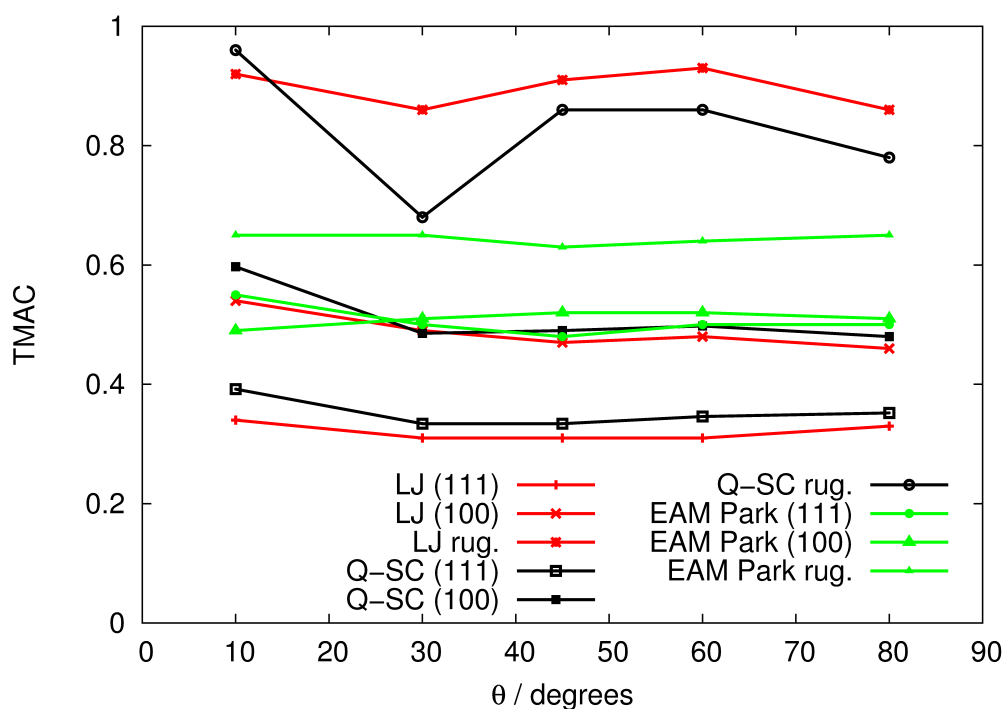
θ (°)	LJ (111)	LJ (100)	Q-SC (111)	Q-SC(100)	EAM Park (111)	EAM Park (100)
10	0.34	0.54	0.39	0.60	0.55	0.49
30	0.31	0.49	0.33	0.49	0.50	0.51
45	0.31	0.47	0.33	0.49	0.48	0.52
60	0.31	0.48	0.35	0.50	0.50	0.52
80	0.33	0.46	0.35	0.48	0.50	0.51
θ (°)	LJ rug.				Moy	
10	1.00	0.88	0.91	0.91	0.93	
30	0.94	0.95	0.89	0.93	0.93	
45	0.91	0.94	0.89	0.88	0.91	
60	0.88	0.89	0.85	0.79	0.86	
Moy	0.93	0.92	0.89	0.88	0.90	
θ (°)	Q-SC rug.				Moy	
10	0.85	0.93	0.90	1.00	0.92	
30	0.86	0.88	0.79	0.87	0.85	
45	0.87	0.88	0.82	0.85	0.86	
60	0.86	0.85	0.81	0.85	0.86	
Moy	0.86	0.89	0.84	0.89	0.87	
θ (°)	EAM Park rug.		Moy			
10	0.79	0.89	0.84			
30	0.71	0.77	0.74			
45	0.62	0.82	0.72			
60	0.76	0.74	0.75			
80	0.77		0.77			
Moy	0.73	0.81	0.77			

des surfaces rugueuses de L'EAM Park sont de l'ordre de 0.7, elles sont paradoxalement moins élevées que pour les potentiels LJ et Q-SC, l'hypothèse explicative retenue est que le mouvement plus libre des atomes avec le potentiel EAM de Park permettrait à l'atome d'argon d'être piégé moins longtemps dans un creux de la surface rugueuse par rapport aux autres potentiels. La Figure 11.5 montre un atome d'argon piégé dans un creux d'une surface rugueuse. La durée de cette retenue est de l'ordre de la picoseconde.

La variation de TMAC en fonction de l'angle vertical θ est présentée dans le Tableau 11.4 et la Figure 11.4. Il manque certaines valeurs pour l'angle $\theta = 80^\circ$ des surfaces aléatoires. Pour cette valeur de l'angle de projection θ , l'argon se retrouve souvent coincé entre deux murs virtuels dus aux conditions périodiques et le nombre de col-

lisions n'est alors pas suffisant pour pouvoir déterminer une valeur de TMAC. Les valeurs suivant l'angle θ sont similaires aux variations selon l'angle φ . La différence la plus importante provient du fait que les valeurs de TMAC pour $\theta = 10^\circ$ sont les plus grandes quelque soit le potentiel. $\theta = 10^\circ$ correspond à une vitesse initiale de l'atome d'Ar qui est quasi-perpendiculaire à la surface, intuitivement on pourrait penser que pour cet angle le TMAC serait plus faible car la collision est potentiellement plus spéculaire.

FIGURE 11.4 – Variation du paramètre TMAC par rapport à l'angle vertical θ . Les valeurs sont issues du Tableau 11.4.



Pour les surfaces rugueuses, cette dépendance disparaît et on voit en comparant les résultats des Tableaux 11.4 et 11.3 que le TMAC est isotrope. Ce résultat est en accord avec les résultats obtenus par Pham et ses collaborateurs sur l'interaction d'un atome d'argon sur une surface aléatoire de platine [136]. Les auteurs concluent

que le TMAC de 0.92 est isotrope pour une surface rugueuse aléatoire. Les rugosités impliquent que l'atome d'argon se retrouve fortement adsorbé et se déplace le long des anfractuosités et a donc sa vitesse complètement modifiée, le TMAC des surfaces rugueuses est pratiquement le double de celui obtenu pour les surfaces lisses.

Les valeurs obtenues pour les surfaces rugueuses sont en accord avec les résultats expérimentaux obtenus par Hadj Nacer *et al.* [134] et données dans le Tableau 11.2, bien que nos surfaces soient moins rugueuses que les surfaces étudiées expérimentalement.

L'un des résultats importants que l'on peut conclure de ce travail est que le niveau de rugosité de la surface l'emporte devant la qualité du potentiel de surface. Dès lors qu'une surface comporte une légère rugosité, la valeur du TMAC augmente très vite vers la limite diffuse. Les surfaces lisses sont plus dépendantes du choix du potentiel de surface, comme le montrent les résultats pour LJ, Q-SC d'une part et EAM d'autre part. Il est donc important de choisir un potentiel de surface qui reproduit le comportement de la surface d'or quand on étudie les surfaces lisses.

FIGURE 11.5 – Représentation d'un atome d'argon piégé dans un creux de la surface rugueuse.

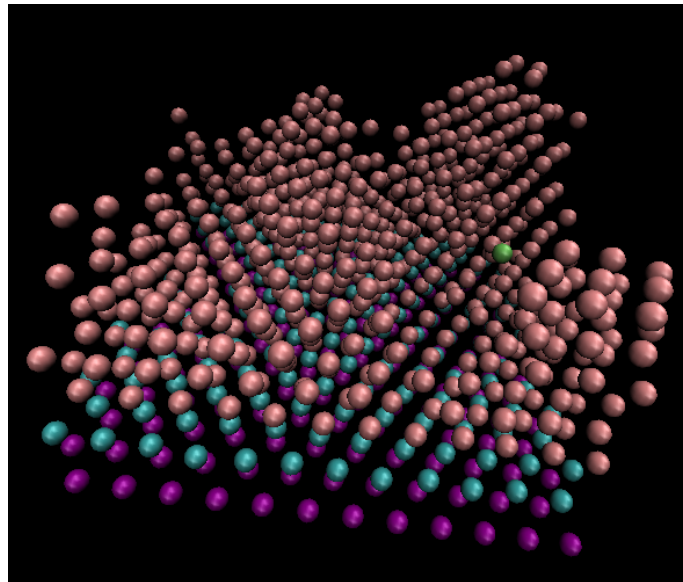


TABLE 11.5 – Variation du paramètre TMAC et de l'écart type, σ , par rapport à l'angle vertical θ et la température du solide T_w ($T_g = 1.1T_w$). Les potentiels QS-C et dIDF+D_{as} ont été utilisés dans la simulation de dynamique moléculaire.

TMAC				σ			
θ (°)	200	300	400	θ (°)	200	300	400
10	0.63	0.39	0.27	10	0.0191	0.0179	0.0146
30	0.53	0.33	0.24	30	0.0096	0.0055	0.0098
45	0.53	0.33	0.24	45	0.0055	0.0055	0.0045
60	0.53	0.35	0.24	60	0.0000	0.0055	0.0055
80	0.55	0.35	0.26	80	0.0049	0.0045	0.0045

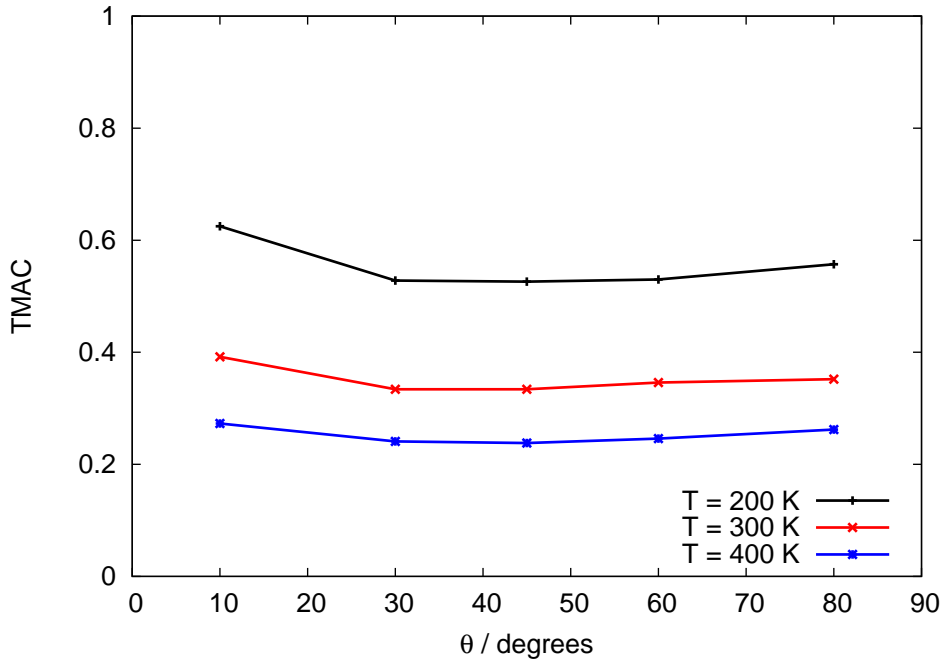
TABLE 11.6 – Variation de la température des différentes couches de la tranche de solide (111). La température $T_w = 300$ K est imposée par le thermostat. Le potentiel QS-C a été utilisé dans la simulation de Dynamique Moléculaire.

Couche	thermostat	+1	+2	+3	+4 (surface)
Température (K)	299.58	300.41	300.02	297.82	299.99

Comme pour le couple Ar-Pt [6], la variation du TMAC en fonction de la température a également été analysée. Les résultats sont présentés dans le Tableau 11.5 et la Figure 11.6. Ces derniers montrent que le TMAC augmente quand la température diminue passant de 0.33 à 0.53, c'est un comportement attendu d'après les données de la littérature [137]. l'explication est assez simple. L'atome d'argon a moins d'énergie pour résister à l'attraction de l'interaction de la surface ou pour désorber de la surface, la collision est donc plus diffuse. Et inversement, quand la température est plus forte l'atome a suffisamment d'énergie pour échapper au potentiel attractif de la surface et le TMAC diminue et devient indépendant de l'angle θ . Par contre, à 200 K, la différence de TMAC entre 10° et 30° est de l'ordre de 0.1. Donc à basse température le TMAC de l'argon sur l'or est anisotrope selon θ . La dépendance en θ du TMAC à 300 K pour l'interaction de l'argon sur une surface d'or suit la même dépendance que le TMAC obtenu par dynamique moléculaire de l'argon sur une surface de platine (111) [6] : Le TMAC a un pic à 10° suivi d'un plateau à partir de 30°. Mais le TMAC issu de l'étude argon-platine est plus élevé, alors que le potentiel de paire de notre étude est très proche de celui utilisé pour le platine. Les paramètres du potentiel de paire pour argon-platine sont R_e à 9.5 meV et une distance d'équilibre R_0 à 3.93 Å à comparer à nos valeurs dans le Tableau 7.2. Ce-

pendant le potentiel du solide pour le Platine est un potentiel de paire harmonique (ressort rigide).

FIGURE 11.6 – Variation du paramètre TMAC par rapport à l'angle vertical θ et la température du solide T_w ($T_g = 1.1T_g$). Les potentiels QS-C et vdW-DF2 ont été utilisés dans la simulation de Dynamique Moléculaire.



Afin de vérifier que le thermostat impose une température uniforme sur les différentes couches de la tranche de solide, les températures des différentes couches d'atomes ont été évaluées à l'aide des vitesses de déplacement des atomes de ces couches. Les résultats sont présentés dans le Tableau 11.6 pour le potentiel de solide Q-SC et la température $T_w = 300$ K est imposée par le thermostat. La couche du thermostat donne une température effective de 299.58 K, ce qui est légèrement plus faible que la température imposée au thermostat de Langevin, mais cette différence a été considérée comme négligeable. Nous avons obtenu des résultats comparables à ceux du Tableau 11.6 pour les autres potentiels de surface et pour la surface (100), à savoir LJ et EAM Park. Certaines températures de couches peuvent avoir une déviation maximale de l'ordre de 2 K par rapport à la température imposée par le thermostat,

mais la température moyenne sur les atomes libres est presque égale à celle de la couche thermostatée, c'est-à-dire 299.56 K dans ce cas.

TABLE 11.7 – Relaxations en Å du paramètre de maille des surfaces (111) et (100).

LJ (111)	LJ (100)	Q-SC (111)	Q-SC(100)	EAM Park (111)	EAM Park (100)
4.10	4.00	4.12	4.12	4.10	4.12

Nous avons aussi vérifié la relaxation de la surface lors des simulations. La relaxation du paramètre de maille des surfaces suivant les potentiels de solide est présentée dans le tableau 11.7. Nous avons également regardé si sur la gamme de température testée la relaxation reste identique.

Globalement les surfaces se relaxent toutes vers l'extérieur avec la même amplitude (excepté le potentiel LJ), augmentant potentiellement le TMAC de manière sensible. Le comportement de la relaxation des surfaces de nos simulations diffère des résultats trouvés expérimentalement par diffraction aux rayons X où la relaxation est quasi nulle pour une surface d'or (111) [84]. Les simulations de dynamique purement orientées vers l'étude de la relaxation de la surface d'or obtiennent les mêmes résultats qu'expérimentalement (aucune relaxation) pour la surface (111) à l'aide de potentiels de type EAM [85], tandis que pour la surface (100), la surface se relaxe en se contractant de 2%.

Conclusion

Les résultats du calculs du coefficient d'accommodation tangentiel de l'argon sur une surface d'or par dynamique moléculaire avec le potentiel de paire élaboré dans la partie 1 et différents potentiels du solide pour des surfaces lisses et rugueuses nous démontrent que le TMAC est fortement affecté par la rugosité des surfaces. Quelque soit le potentiel utilisé pour décrire la surface et les conditions de température et de densité du fluide à l'interface, le TMAC aura une valeur élevée si la surface n'est pas complètement lisse. La suite logique est de tester notre potentiel de paire vdW-DF2 en le dérivant pour déterminer la force entre l'argon et un atome de la surface dans les mêmes conditions de simulation. Même si la proximité avec le potentiel $d\text{ldf}+D_{as}$ du potentiel vdW-DF2 produirait certainement des résultats fortement similaires du TMAC.

Pour les surfaces "lisses", on ne peut pas parvenir à la même conclusion. Les

résultats montrent que le TMAC est anisotrope en θ et augmente beaucoup à basse température. Ce résultat n'est pas vraiment une surprise. A densité et à température très faibles, le potentiel d'interaction de la surface d'or sur l'atome d'argon joue un rôle fort malgré la faible intensité de l'attraction. L'atome d'argon est donc très sensible à son environnement énergétique et le choix des potentiels d'interaction dans la dynamique doit donc se faire avec grand soin. Le TMAC est donc toujours très dépendant des matériaux en interaction en régime de glissement, et alors que l'argon se lie très faiblement du point de vue chimique avec la surface d'or, il est facile d'imaginer que les interactions sont plus importantes pour des espèces plus réactives ou des atomes plus légers. De ce point de vue, il est facile de penser que pour la suite de l'étude consacrée à l'interaction de l'hélium sur une surface d'or, il y ait une compétition entre le potentiel de paire, moins stable que celui de Ar-Au et la masse également beaucoup plus faible. Le premier effet doit réduire la valeur du TMAC à cause d'une faible attraction entre l'hélium et la surface mais le second effet doit augmenter le TMAC à cause de la plus faible inertie de l'atome d'hélium.

Chapitre 12

Conclusion et perspectives

Lors de cette thèse une approche de modélisation multi-physiques et multi-échelle a été développée pour l'étude de l'interaction de gaz rares sur des surfaces métalliques. Le travail s'est particulièrement concentré sur l'interaction entre l'argon et une surface d'or. La modélisation a été décomposée en deux étapes : dans un premier temps, on s'est situé à l'échelle atomique et le système a été étudié à l'aide de la mécanique quantique. Afin de mettre au point des potentiels d'interaction entre les atomes d'argon et d'or. Les potentiels sont utilisés dans une simulation de dynamique moléculaire afin de déterminer des coefficients d'accommodation tangentiel.

La première partie se concentre donc sur l'obtention des potentiels de paire entre un atome d'argon et les atomes d'or de la surface, au moyen de deux approches basées sur des calculs théoriques avec la théorie de la fonctionnelle de la densité incluant les effets de la dispersion à longue distance.

La première approche a consisté à employer des méthodes de calcul dédiées principalement à l'étude de solides. L'incertitude sur la fonctionnelle de la densité à choisir nous a poussé à déterminer précisément l'énergie d'interaction de la diatomique ArAu afin de la comparer avec des résultats issus de plusieurs fonctionnelles de la densité. Le potentiel d'interaction ainsi obtenu par la méthode CCSD(T) est comparable aux potentiels issus de fonctionnelles incluant la dispersion dans les calculs de l'énergie, les fonctionnelles sans dispersion échouant à décrire la diatomique. Cet état de fait nous a poussé à étudier le potentiel d'adsorption de l'argon sur une surface d'or avec des fonctionnelles de type vdW-DF par une approche périodique où les électrons sont décrits par des ondes planes. Une fois de plus la comparaison avec les potentiels issus de fonctionnelles sans dispersion est sans équivoque, la dispersion

est nécessaire à prendre en compte dans la DFT. La fonctionnelle vdW-DF2 a été jugée particulièrement performante. L'effet de la corrugation sur l'énergie d'interaction est aussi étudié et nous concluons que son effet est minimal.

La deuxième approche se basant sur la décomposition en contributions attractive et répulsive de l'énergie d'interaction entre l'argon et une surface d'or a été testée. Ces contributions sont calculables séparément ce qui permet d'isoler l'apport de la dispersion avec une fonctionnelle étudiée pour, la D_{as} . De plus, cette deuxième procédure permet d'accéder au potentiel de paire Ar-Au à partir du calcul de l'énergie d'interaction de l'argon avec de petits clusters d'or.

Ces approches sont complètement différentes dans la manière d'obtenir le potentiel d'interaction de l'argon avec la surface d'or. Elles utilisent des fonctionnelles différentes, l'une est basée sur l'interaction avec la surface tandis que l'autre se contente d'un petit cluster. Cependant, les potentiels d'adsorption de la surface d'or avec l'argon calculés avec les deux méthodes sont très similaires tout comme les paramètres extraits des fits. Les deux méthodes se valident ainsi l'une l'autre. Le potentiel d'adsorption calculé est aussi comparable à de précédentes études théoriques sur l'interaction de gaz rares sur des surfaces métalliques.

Les potentiels d'interaction obtenus dans la première partie ont ensuite été décomposés en potentiels de paire argon-or. Les potentiels de paire ainsi obtenus sont différents de la diatomique ArAu, justifiant donc l'intérêt de calculer le potentiel d'adsorption de l'argon sur la surface d'or. Ce résultat montre que le potentiel d'interaction entre deux fragments n'est pas toujours le bon choix à faire pour modéliser des interactions entre fragments lorsque le nombre de ces fragments devient plus important. Nous nous sommes aussi assurés que la recombinaison du potentiel d'adsorption à partir des potentiels de paire simulait bien l'énergie perçue par l'adatome en interaction avec la surface. Ces travaux ont donné lieu à une publication [138].

Dans la deuxième partie de la thèse, les potentiels de paire ont été utilisés dans une simulation de dynamique moléculaire pour déterminer le coefficient d'accommodation tangentiel. La dérivation des potentiels nous donnant la force de l'interaction entre l'atome d'argon et les atomes d'or de la simulation. Le TMAC est calculé en simulant la collision de l'atome d'argon sur la surface à de multiples reprises.

L'analyse statistique des vitesses réfléchies permet de déterminer le coefficient d'accommodation tangentiel de l'argon sur les surfaces d'or. Ce coefficient est la traduction du phénomène de glissement qui peut ainsi être modélisé dans une description plus macroscopique de l'écoulement d'un gaz dans une micro-conduite. Nous avons déterminé le TMAC avec différents potentiels de solide et différents types de surface, des surfaces lisses (100) et (111), et des surfaces rugueuses obtenues aléatoirement. Les TMAC obtenus pour les surfaces rugueuses sont élevés, isotropes et sont proches des résultats expérimentaux. Nous supposons alors que le potentiel du solide ne joue pas un grand rôle dans la détermination du TMAC pour ces surfaces. A l'inverse, le TMAC des surfaces "lisses" a une plus grande tendance à l'anisotropie et est davantage dépendant du potentiel d'interaction de la surface, le TMAC dépend toujours fortement des matériaux composant l'interface gaz-surface. Dans les conditions de gaz raréfié, le potentiel d'interaction entre la surface et l'adatom joue un rôle important malgré la faible profondeur du potentiel.

L'approche multi-physiques utilisée dans ce travail a permis la détermination numérique de coefficients d'accommodation tangentiels très précis et comparables à l'expérience pour le couple argon-or. Cette approche doit pouvoir être appliquée à d'autres couples de gaz rares-surfaces métalliques. Nous avons d'ailleurs commencé l'étude des couples hélium-or et argon-platine (voir annexe). Il serait aussi intéressant d'étendre l'étude du TMAC pour des systèmes de gaz binaires (Ar et He, Ar et Ne, etc...). Il est également envisageable de calculer directement le potentiel d'interaction de l'atome sur une surface rugueuse avec une méthode de chimie quantique.

L'une des suites logiques à ce travail est d'étendre l'étude statistique du TMAC sur une plus grande gamme de températures à la fois pour les surfaces lisses et rugueuses. Cette simulation devrait permettre ainsi de calculer d'autres coefficients, comme le coefficient d'accommodation normal ou le coefficient d'accommodation thermique. L'accumulation de ces coefficients pouvant servir d'étape intermédiaire pour des simulations d'écoulements où il n'est nécessaire de traiter les collisions du gaz avec les parois dans leur globalité permettant ainsi de gagner du temps de calculs. Les codes commerciaux de dynamique moléculaire pourrait également être tester. Il est aussi possible d'étudier le TMAC de surfaces de plus grande rugosité en étendant la taille du domaine de simulation afin d'avoir plus d'atomes en jeu et

donc une surface plus chaotique. Une autre voie de développement possible serait de déterminer des coefficients par le couplage direct de la dynamique moléculaire avec les méthodes de chimie quantique. La principale difficulté provient du calcul de l'énergie de la surface en chimie quantique qui devrait être recalculée pour chaque déplacement des adatoms, ce qui prend le plus de temps de calcul. On doit pouvoir simplifier cette étape en utilisant un potentiel de cœur permettant ainsi de ne prendre en compte que la bande de conduction dans les calculs. Il deviendrait plus simple alors de calculer le TMAC par une approche croisée de dynamique moléculaire et mécanique quantique de type QM/MM.

Liste des tableaux

5.1	Paramètres des potentiels d'interaction de la molécule diatomique ArAu ($X^2\Sigma^+$) calculés par différentes méthodes et fittés par l'équation (5.2).	48
6.1	Paramètres de maille cubique optimisés et paramètres des fits des potentiels pour l'interaction globale Ar + Au(111) par l'équation (6.1). Ces potentiels ont été calculés à l'aide de différentes méthodes DFT pour la super-cellule 2×2 à 3 couches et en considérant le site d'adsorption <i>atop</i>	52
7.1	Paramètres des potentiels de paire correspondant à la forme analytique de l'équation (5.2).	60
7.2	Potentiels d'interaction recomposés pour un site d'adsorption <i>hcp</i> et un cluster d'or (3 couches et 147 atomes) pour modéliser la surface Au(111). Les potentiels de paire ont été construits à l'aide des données collectées dans la Table 7.1 et de la fonction de l'équation (5.2). Le paramètre expérimental de la maille cubique, $a = 4.0786 \text{ \AA}$ [82] a été utilisé, sauf dans la cas du potentiel vdW-OptB86b pour lequel le paramètre de maille a calculé a été employé (voir la Table 6.1).	68
8.1	Paramètres des potentiels de paire pour le couple He-Au. Pour les calculs RCCSD(T), les paramètres correspondent à l'équation (8.1), pour vdW-DF2 à l'équation (8.2), et pour dlDF+D _{as} à l'équation (8.3) et à l'équation (8.1) pour la partie attractive.	74
8.2	Paramètres des potentiels d'interaction globale du système He-Au(111). Les calculs VASP ont été effectués pour une cellule 2×2 à 3 couches. La fonction analytique qui a été utilisée pour l'interpolation est donnée par l'équation (6.1).	77

8.3	Paramètres D_{as} de l'or obtenus à partir de He-Au et de Ar-Au.	79
9.1	Exemple d'expressions analytiques des coefficient C_1 et C_2	87
10.1	Paramètres du potentiel EAM associés aux Equations (10.13), (10.14), et (10.15) et ajustés aux données de la référence [95].	99
10.2	Paramètres du potentiel EAM de Park associés aux Equations (10.15), (10.16) et (10.17) et ajustés aux données de la référence [122].	100
10.3	Liste de plus proches voisins d'un réseau CFC. Les distances sont données par rapport au paramètre de maille a	103
10.4	Propriétés de l'or déterminées à partir des potentiels LJ, Q-SC, EAM et EAM Park utilisés dans ce travail et comparée aux valeurs expérimentales : le paramètre de maille a (Å), Distance entre les premiers voisins D (Å), module d'élasticité isostatique B (GPa), les énergies de surface γ_{SV} (J.m ⁻²).	104
11.1	Dimensions et rugosités des différentes microconduites recouvertes d'or utilisées pour déterminer le TMAC du couple Ar-Au. Résultats issus de la thèse de M. Hadj Nacer [134] p17.	118
11.2	TMAC du couple Ar-Au déterminé expérimentalement pour les micro- conduites décrites dans le Tableau 11.1. La première ligne pour chaque conduite dénote le TMAC déterminé à partir de l'approximation au premier ordre, tandis que la seconde ligne donne le TMAC calculé au second ordre. Résultats issus de la thèse de M. Hadj Nacer [134] p104.	119
11.3	Variation du paramètre TMAC par rapport à l'angle azimutal φ , selon les différents potentiels pour l'or et les surfaces lisses (111), (100) et rugueuses , $\theta = 45^\circ$, $T_w = 300$ K ($T_g = 1.1T_w$). Le potentiel dlDF+ D_{as} a été utilisé pour l'interaction Ar-Au.	120
11.4	Variation du paramètre TMAC par rapport à l'angle azimutal θ , selon les différents potentiels pour l'or et les surfaces lisses (111), (100) et rugueuses $\varphi = 45^\circ$, $T_w = 300$ K ($T_g = 1.1T_w$). Le potentiel dlDF+ D_{as} a été utilisé pour l'interaction Ar-Au.	122

11.5	Variation du paramètre TMAC et de l'écart type, σ , par rapport à l'angle vertical θ et la température du solide T_w ($T_g = 1.1T_w$). Les potentiels QS-C et dIDF+D _{as} ont été utilisés dans la simulation de dynamique moléculaire.	125
11.6	Variation de la température des différentes couches de la tranche de solide (111). La température $T_w = 300$ K est imposée par le thermostat. Le potentiel QS-C a été utilisé dans la simulation de Dynamique Moléculaire.	125
11.7	Relaxations en Å du paramètre de maille des surfaces (111) et (100).	127
A.1	Paramètres des potentiels d'interaction de la molécule diatomique Ar-Pt calculés par la méthode CCSD(T)/aug-cc-pwCVnZ CBS et fittés par l'équation (5.2) et les paramètre de Ono <i>et al.</i> [139].	156
A.2	Paramètres des fits des potentiels pour l'interaction globale Ar + Pt(111) par l'équation (6.1).	158

Table des figures

2.1	Image miroir dans un métal d'une charge q à travers le plan référence situé en Z_0 et R_0 la distance entre le plan référence et q	17
4.1	Bref aperçu de l'algorithme de VASP. Cette figure est issue du manuel VASP [70].	42
5.1	Courbes d'énergie potentielle de la diatomique Ar-Au obtenues par le méthode RCCSD(T) et différentes bases. L'énergie issue de l'extrapolation de la base à l'infini est également présentée.	47
5.2	Surface d'énergie potentiel de la diatomique Ar-Au dans l'état fondamental $X^2\Sigma^+$	50
6.1	Potentiers d'interaction globale Ar + Au(111) obtenus par différentes méthodes DFT pour la super-cellule 2×2 à 3 couches et en considérant le site d'adsorption <i>atop</i>	54
6.2	Sites d'adsorption remarquables des surfaces Au(111) et Au(100). . .	55
6.3	Corrugation du potentiel d'interaction pour l'adsorption d'un atome d'argon sur la surface Au(111). Les calculs ont été effectués pour une super-cellule 3×3 avec 4 couches. Pour chaque courbe, la référence énergétique correspond à la profondeur du puits du site <i>atop</i> , c'est-à-dire $D_e = 130.455$ meV (vdW-OptB86b) et $D_e = 101.318$ meV (vdW-DF2).	56
6.4	Corrugation du potentiel d'interaction pour l'adsorption d'un atome d'argon sur la surface Au(100). Les calculs ont été effectués pour une super-cellule 3×3 avec 4 couches. Pour chaque courbe, la référence énergétique correspond à la profondeur du puits du site <i>atop</i> , c'est-à-dire $D_e = 130.455$ meV (vdW-OptB86b) et $D_e = 101.318$ meV (vdW-DF2).	57

7.1	Modèle structural considéré pour l'interaction de l'atome Ar avec le cluster Au_2 . La longueur de la liaison Au_2 a été fixée à sa valeur d'équilibre de 2.5080 Å.	62
7.2	Modèle structural considéré pour l'interaction de l'atome Ar avec le cluster Au_4 . La longueur de la liaison Au-Au a été fixée à 3.2595 Å, avec les 4 atomes d'or formant un tétraèdre régulier.	62
7.3	Potentiels de paire obtenus à partir des calculs d1DF+ D_{as} pour les complexes $\text{Au}_2 + \text{Ar}$ et $\text{Au}_4 + \text{Ar}$ complexes, des calculs CCSD(T) pour le cluster $\text{Au}_2 + \text{Ar}$, et à partir des résultats de vdW-OptB86b et vdW-DF2 pour le système $\text{Au}(111) + \text{Ar}$ (voir aussi la Table 7.1). La courbe de l'énergie déterminée à l'aide de l'approche SAPT-PBE0 est également tracée à titre de comparaison.	65
7.4	Niveaux d'énergie vibrationnelle (en meV) associés aux potentiels de paire calculés dans ce travail (voir aussi la Table 7.1).	66
7.5	Potentiels d'interaction globaux recomposés Ar-Au(111) pour l'atome d'argon s'approchant à la verticale du site <i>hcp</i> . Un cluster à 3 couches comprenant 147 atomes a été utilisé. Les potentiels de paire d1DF+ D_{as} et vdW-DF sont testés (voir la Table 7.2). Les marqueurs correspondent aux résultats des calculs VASP.	67
7.6	Corrugation du potentiel d'interaction pour l'adsorption d'un atome d'argon sur la surface Au(111). Les calculs ont été effectués pour une super-cellule 3×3 avec 4 couches. Pour chaque courbe, la référence énergétique correspond à la profondeur du puits du site <i>atop</i> , c'est-à-dire $\mathbf{D_e} = 130.455$ meV (vdW-OptB86b) et $\mathbf{D_e} = 101.318$ meV (vdW-DF2). Pour les valeurs résultantes de la procédure de recombposition, la référence énergétique est l'énergie d'adsorption sur le site <i>hcp</i> de la surface Au(111) donnée dans la Table 7.2.	70

7.7	Corrugation du potentiel d'interaction pour l'adsorption d'un atome d'argon sur la surface Au(100). Les calculs ont été effectués pour une super-cellule 3×3 avec 4 couches. Pour chaque courbe, la référence énergétique correspond à la profondeur du puits du site <i>atop</i> , c'est-à-dire $D_e = 130.455$ meV (vdW-OptB86b) et $D_e = 101.318$ meV (vdW-DF2). Pour les valeurs résultantes de la procédure de recomposition, la référence énergétique est l'énergie d'adsorption sur le site <i>hcp</i> de la surface Au(111) donnée dans la Table 7.2.	71
8.1	Courbes d'énergie potentielle de la diatomique He-Au obtenues par le méthode RCCSD(T) et différentes bases. L'énergie issue de l'extrapolation de la base à l'infini est également présentée.	74
8.2	Courbes d'énergie potentielle pour l'interaction globale He-Au(111). Les résultats DFT ont été obtenus pour un cellule 2×2 , 3 couches et le site d'adsorption <i>atop</i> . Le potentiel dfDF+Das a été reconstruit à partir du potentiel de paire décrit par l'équation (8.3) appliqué au cluster d'or à 147 atomes.	76
8.3	Potentiels de paire pour le système He-Au obtenus par : la décomposition du potentiel vdW-DF2 He-Au(111), la décomposition du potentiel dldf+Das He-Au ₂ et la méthode RCCSD(T) CBS pour la diatomique HeAu.	78
9.1	Réflexion spéculaire ou diffusive d'un atome sur une surface.	84
9.2	Représentation de la vitesse sans glissement à gauche et avec glissement à droite.	86
9.3	Exemple de collision dans la simulation. Image issue de l'article [6]	90
9.4	Définition des axes x, y, z et des angles θ et φ pour les surfaces (111) et (100) par rapport à la vitesse initiales de l'atome d'argon.	91
9.5	Algorithme général de la simulation sur N pas de temps Δt	94
10.1	Fonction de la densité électronique des potentiels EAM et EAM Park, $f(r)$, (Equations (10.13) et (10.17), Tables 10.1 et (10.2)). La fonction EAM est comparée aux données issues des travaux de Grochola <i>et al.</i> [95].	101

10.2	Partie d'immersion des potentiels EAM et EAM Park, $F(x)$, (Equations (10.14) et (10.16), Tables 10.1 et 10.2). La fonction EAM est comparée aux données issues des travaux de Grochola <i>et al.</i> [95].	101
10.3	Partie de paire des potentiels EAM et EAM Park, $\Phi(r)$, (équations (10.15), Tableaux 10.1 et 10.2). La fonction est comparée aux données issues des travaux de Grochola <i>et al.</i> [95].	102
10.4	Energie de cohésion (eV) du solide par paire d'atomes en fonction de la distance entre les plus proches voisins, D (Å).	104
10.5	Comparaison des parties de paires pour les potentiels de solide.	105
10.6	Surface rugueuse. Dépôt de Au de façon aléatoire à 300 K à partir d'une surface contenant déjà 3 couches d'atomes. $\Delta h_{\max} \approx 9\text{\AA}$	106
10.7	Densité atomique d'une surface lisse suivant la direction normale à la surface	107
10.8	Densité atomique d'une surface rugueuse suivant la direction normale à la surface	108
10.9	Comparaison entre les densité des surfaces lisse et rugueuse	109
10.10	Energie potentielle par paire issue de l'interaction globale entre un atome d'or et le cluster d'or (111) de la Figure 10.11. Des conditions périodiques selon les directions x et y ont été imposées pour le calcul des interactions. L'atome d'or se dépose selon z au dessus d'un site fcc situé au centre du cluster.	110
10.11	Vue selon (x, y) du cluster d'or (111) composé de 5 couches, pour un total de 500 atomes. La première couche est en bleue (sites <i>atop</i>), la deuxième en vert (sites <i>hcp</i>) et la troisième en rouge (sites <i>fcc</i>). Le paramètre de maille est fixé à 4.07 Å, $r_{cut} = 10$ Å.	111
10.12	Force par paire issue de l'interaction globale entre un atome d'or et le cluster d'or (111) de la Figure 10.11. Des conditions périodiques selon les directions x et y ont été imposées pour le calcul des interactions. L'atome d'or se dépose selon z au dessus d'un site fcc situé au centre du cluster.	112
11.1	Schéma du dispositif expérimental [134].	114
11.2	Section des micro-conduites A1 and A2. A1 à gauche, A2 à droite. Image issue de la thèse de M. Hadj Nacer [134] p16.	118

11.3	Variation du paramètre TMAC par rapport à l'angle azimutal φ . Les valeurs sont issues du Tableau 11.3.	121
11.4	Variation du paramètre TMAC par rapport à l'angle vertical θ . Les valeurs sont issues du Tableau 11.4.	123
11.5	Représentation d'un atome d'argon piégé dans un creux de la surface rugueuse.	124
11.6	Variation du paramètre TMAC par rapport à l'angle vertical θ et la température du solide T_w ($T_g = 1.1T_g$). Les potentiels QS-C et vdW-DF2 ont été utilisés dans la simulation de Dynamique Moléculaire. . .	126
A.1	Courbes d'énergie potentielle de la diatomique ArPt obtenues par le méthode CCSD(T) et différentes bases. L'énergie issue de l'extrapolation de la base à l'infini est également présentée.	156
A.2	Courbes d'énergie potentielle pour l'interaction globale Ar-Pt(111). Les résultats DFT ont été obtenus pour un cellule 2×2 , 3 couches et le site d'adsorption <i>atop</i>	158

Bibliographie

- [1] A. Chizmeshya and E. Zaremba. Interaction of rare gas atoms with metal surface : A pseudo-potential approach. *Surf. Sci.*, 220 :443–470, 1989.
- [2] A. Chizmeshya and E. Zaremba. The interaction of rare gas atoms with metal surfaces : a scattering theory approach. *Surf. Sci.*, 268 :432–456, 1992.
- [3] A. M. Gardner, R. J. Plowright, M. J. Watkins, T. G. Wright, and W. H. Breckenridge. Theoretical study of the $X^2\Sigma^+$ states of the neutral CM-RG complexes (CM = coinage metal, Cu, Ag, and Au and RG = rare gas, He-Rn). *J. Chem. Phys.*, 132 :184301, 2010.
- [4] T.G. Wright, M.J. Watkins, R.J. Plowright, W.H. Breckenridge, V.L. Ayles, and A.M. Gardner. Reinvestigation of the electronic spectroscopy of the au-ar complex. *J. Chem. Phys.*, 127 :204308, 2010.
- [5] Y. Gao, W. Hunag, J. Woodford, and X.C. Wang, L.S. and Zeng. Detecting weak interactions between au^- and gas molecules : A photoelectron spectroscopic and ab initio study. *J. Am. Chem. Soc.*, 131 :9484–9485, 2009.
- [6] C. Léonard, V. Brites, T. Tung Pham, Q. D. To, and G. Lauriat. Influence of the pairwise potential on the tangential momentum accommodation coefficient : a multi-scale study applied to the argon on Pt(111) system. *Eur. Phys. J. B*, 86 :164, 2013.
- [7] D. C. rapaport. *The art of molecular dynamics simulation*. cambridge, 2004.
- [8] F. London. The general theory of molecular forces. *Trans. Faraday Soc.*, 33 :8b–26, 1937.
- [9] E. Zaremba and W. Kohn. Van der Waals interaction between an atom and a solid surface. *Phys. Rev. B*, 13 :2270–2285, 1976.
- [10] E. Zaremba and W. Kohn. Theory of helium adsorption on simple and noble-metal surfaces. *Phys. Rev. B.*, 15 :1769–1781, 1977.

- [11] E. M. Lifshitz. Design of density functionals by combining the method of constraint satisfaction with parametrization for thermochemistry, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 29 :94, 1955.
- [12] C. Mavroyannis. Design of density functionals by combining the method of constraint satisfaction with parametrization for thermochemistry, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions. *Mol. Phys.*, 6 :593, 1963.
- [13] K. T. Tang and J. P. Toennies. An improved simple model for the van der Waals potential based on universal damping functions for the dispersion coefficients. *J. Chem. Phys.*, 80 :3726–3741, 1984.
- [14] M. Liebrecht and M. W. Cole. Many-body effects in physical adsorption. *J. Low. Temp. Phys.*, 169 :316–323, 2012.
- [15] A. C. Maggs and N. W. Ashcroft. Electronic fluctuation and cohesion in metals. *Phys. Rev.lett.*, 59 :113–116, 1987.
- [16] S. Lundqvist and Sjölander A. On polarization waves in van der waals crystals. *Ark. Fys.*, 26 :17–34, 1964.
- [17] E. Shrödinger. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Phys. Rev.*, 28 :1049–1070, 1926.
- [18] C. C. J. Roothaan. New developments in molecular orbital theory. *Rev. Mod. Phys.*, 23 :69–89, 1951.
- [19] G. G. Hall. The molecular orbital theory of chemical valency. VIII. A method of calculating ionization potentials. *Proc. R. Soc.*, A205 :541–552, 1951.
- [20] J. D. Watts, J. Gauss, and R. J. Bartlett. Coupled-cluster methods with noniterative triple excitations for restricted open-shell Hartree-Fock and other general single determinant reference functions. energies and analytical gradients. *J. Chem. Phys.*, 98 :8718–8733, 1993.
- [21] F. Boys, S.F. and Bernardi. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. some procedures with reduced errors. *Mol. Phys.*, 19 :553–556, 1970.
- [22] T. Helgaker, W. Klopper, H. Koch, and J. Noga. Basis-set convergence of correlated calculations on water. *J. Chem. Phys.*, 106 :9639–9646, 1997.

- [23] A. Halkier, T. Helgaker, P. Jørgensen, W. Klopper, H. Koch, J. Olsen, and A. K. Wilson. Basis-set convergence in correlated calculations on Ne, N₂, and H₂O. *Chem. Phys. Lett.*, 286 :243–252, 1998.
- [24] T. H Dunning. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *J. Chem. Phys.*, 90 :1007–1023, 1989.
- [25] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogenous electron gas. *Phys. Rev.*, 136 :B864–B871, 1964.
- [26] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140 :A1133–A1138, 1965.
- [27] D. M. Ceperlay and B. J. Adler. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, 45 :566–569, 1980.
- [28] K. A. Gell-Mann, G. and. Brueckner. Correlation energy of an electron gas at high density. *Phys. Rev.*, 106 :364–368, 1980.
- [29] J. P. Perdew and A. Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B.*, 10 :5048–5079, 1981.
- [30] J. P. Perdew and Y. Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B.*, 45 :13244–13249, 1992.
- [31] L. Hedin and B.I. Lundqvist. Explicit local exchange-correlation potentials . *J. Phys. C : Solid State Phys.*, 4 :2064–2083, 1971.
- [32] E. Engel, A. Höck, and R. M. Dreizler. Van der waals bonds in density-functional theory. *Phys. rev. A.*, 61 :032502, 2000.
- [33] W. Kohn, Y. Meir, and D. E. Makarov. van der waals energies in density functional theory. *Phys. Rev. Lett.*, 80 :4153–4156, 1998.
- [34] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77 :3865–3868, 1996. erratum *Phys. Rev. Lett.*, 78 :1396, 1997.
- [35] Y. Zhang and W. Yang. Comment on "Generalized gradient approximation made simple". *Phys. Rev. Lett.*, 80 :890, 1998.
- [36] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke. Restoring the density-gradient

- expansion for exchange in solids and surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 100 :136406, 2008. erratum *Phys. Rev. Lett.*, 102 :039902, 2009.
- [37] S. Grimme. Semi-empirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *J. Comput. Chem.*, 27 :1787–1799, 2006.
- [38] A. D. Becke. Density-functional thermochemistry. V. systematic optimization of exchange-correlation functionals. *J. Chem. Phys.*, 107 :8554–8560, 1997.
- [39] C. Adamo and V. Barone. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters : The PBE0 model. *J. Chem. Phys.*, 110 :6158–6170, 1999.
- [40] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.*, 132 :154104, 2010.
- [41] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, and B. I. Lundqvist. Van der Waals density functional for general geometries. *Phys. Rev. Lett.*, 92 :246401, 2004.
- [42] K. Lee, E. D. Murray, L. Kong, B. I. Lundqvist, and D. C. Langreth. Van der Waals density functionals applied to solids higher-accuracy van der Waals density functional. *Phys. Rev. B.*, 82 :081101(R), 2010.
- [43] J. Klimeš, R. Bowler, and A. Michaelides. Van der Waals density functionals applied to solids. *Phys. Rev. B.*, 83 :195131, 2011.
- [44] A. D. Becke. On the large gradient behavior of the density functional exchange energy. *J. Chem. Phys.*, 85 :7184–7187, 1986.
- [45] K. Pernal, R. Podeszwa, K. Patkowski, and K. Szalewicz. Dispersionless density functional theory. *Phys. Rev. Lett.*, 103 :263201, 2009.
- [46] M. P. Lara-Castells, H. Stoll, and A. O. Mitrushchenkov. Assessing the performance of dispersionless and dispersion-accounting methods : Helium interaction with cluster models of the TiO₂(110) surface. *J. Phys. Chem. A.*, 118 :6367–6384, 2014.
- [47] B. Jeziorski, R. Moszynski, and K. Szalewicz. Perturbation theory approach to intermolecular potential energy surfaces of van der Waals complexes. *Chem. Rev.*, 94 :1887–1930, 1994.

- [48] A. J. Misquitta, R. Podeszwa, B. Jeziorski, and K. Szalewicz. Intermolecular potentials based on symmetry-adapted perturbation theory with dispersion energies from time-dependent density-functional calculations. *J. Chem. Phys.*, 123 :214103–214114, 2005.
- [49] H.-J. Werner. Third-order multireference perturbation theory the caspt3 method. *Mol. Phys.*, 89 :645–661, 1996.
- [50] G. Jansen. Symmetry-adapted perturbation theory based on density functional theory for noncovalent interactions. *Comput. Mol. Sci.*, 4 :127–144, 2014.
- [51] K. U. Lao and Herbert J. M. Symmetry-adapted perturbation theory with kohn-sham orbitals using non-empirically tuned, long-range-corrected density functionals. *J. Chem. Phys.*, 140 :044108–044116, 2014.
- [52] J. C. Slater and G. F. Koster. Simplified lcao method for the periodic potential problem. *Phys. rev.*, 94 :1498–1524, 1954.
- [53] G. Kresse and J. Hafner. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B.*, 47 :558–561, 1993.
- [54] G. Kresse and J. Hafner. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium. *Phys. Rev. B.*, 49 :14251–14269, 1994.
- [55] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficiency of ab initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput. Mater. Sci.*, 6 :15–50, 1996.
- [56] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B.*, 54 :11169–11186, 1996.
- [57] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B.*, 50 :17953–17979, 1994.
- [58] G. Kresse and D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B.*, 59 :1758–1775, 1999.
- [59] P. E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Andersen. Improved tetrahedron method for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B.*, 49 :16223–16233, 1994.
- [60] A. De Vita. *The Energetics of Defects and Impurities in Metals and Ionic Materials from First Principles*. PhD thesis, Keele University, 1992.

- [61] M. Methfessel and A.T. Paxton. High-precision sampling for brillouin-zone integration in metals. *Phys. Rev. B.*, 40 :3616–3621, 1989.
- [62] M. P. Teter, M. C. Payne, and D. C. Allan. Solution of Schrödinger equation for large systems. *Phys. Rev. B*, 40 :12255–12263, 1989.
- [63] D. M. Bylander, L. Kleinman, and S. Lee. Self-consistent calculations of the energy bands and bonding properties of $B_{12}C_3$. *Phys. Rev. B*, 42 :1394–1403, 1990.
- [64] E. R. Davidson. Methods in computational molecular physics. In G. H. F Diercksen and S. Wilson, editors, *NATO Advanced Study Institute, Series C*, volume 113, page 95. Plenum, New York, 1983.
- [65] B. Lui. The simulation expansion method for the iterative solution of several of the lowest eigenvalues and corresponding eigenvectors of large real-symmetric matrices. In C. Moler and I. Shavitt, editors, *Report on Workshop "Numerical Algorithms in Chemistry : Algebraic Methods"*, volume 113, page 49, New York, 1978. Lawrence Berkley Lab. Univ. of California.
- [66] D. M. Wood and A. Zunger. A new method for diagonalising large matrices. *J. Phys. A : Math. Gen.*, 18 :1343–1359, 1980.
- [67] P. Pulay. Convergence acceleration in iterative sequences : The case of SCF iteration. *Chem. Phys. Lett.*, 73 :393–398, 1980.
- [68] S. Blügel. *First Principles Calculations of the Electronic Structure of Magnetic Overlayers on Transition Metal Surfaces*. PhD thesis, RWTH Aachen, 1988.
- [69] D. D. Johnson. Self-consistent calculations of the energy bands and bonding properties of $B_{12}C_3$. *Phys. Rev. B*, 38 :12807–12813, 1988.
- [70] G. Kresse, M. Marsman, and J. Furthmüller. *VASP the GUIDE*. Faculty of Physics, Universität Wien, 2015.
- [71] H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, and M. Schütz. Molpro : a general-purpose quantum chemistry program package. *WIREs Comput. Mol. Sci.*, 2 :242–253, 2012.
- [72] Version 2012.1, Molpro is a package of *ab initio* programs written by H.-J. Werner, P. J. Knowles *et al.* see <http://www.molpro.net> for more details.

- [73] P. J. Knowles, C. Hampel, and H.-J. Werner. Coupled cluster theory for high spin, open shell reference wave functions. *J. Chem. Phys.*, 99 :5219–5227, 1993. erratum *J. Chem. Phys.*, 112 :3106–3107, 2000.
- [74] K. A. Peterson and T. H. Dunning Jr. Accurate correlation consistent basis sets for molecular core-valence correlation effects. the second row atoms Al - Ar, and the first row atoms B - Ne revisited. *J. Chem. Phys.*, 117 :10548–10560, 2002.
- [75] K. A. Peterson and C. Puzzarini. Systematically convergent basis sets for transition metals. II. pseudopotential-based correlation consistent basis sets for the group 11 (Cu, Ag, Au) and 12 (Zn, Cd, Hg) elements. *Theor. Chem. Acc.*, 114 :283–296, 2005.
- [76] D. Figgen, G. M. Rauhut, G. Dolg, and H. Stoll. Energy-consistent pseudopotentials for group 11 and 12 atoms : Adjustment to multi-configuration dirac-Hartree-Fock data. *Chem. Phys.*, 311 :227–244, 2005.
- [77] S. Grimme, S. Ehrlich, and L. Goerigki. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *J. Comput. Chem.*, 32 :1456–1465, 2011.
- [78] R. A. Buckingham. The classical equation of state of gaseous helium, neon and argon. *Proc.R. Soc. London, Ser. A*, 168 :264–283, 1938.
- [79] W. S. Hopkins, A. P. Woodham, T. G. Plowright, R. J. and Wright, and S. R. Mackenzie. A velocity map imaging study of gold-rare gas complexes : AuAr, AuKr, and AuXe. *J. Chem. Phys.*, 132 :214–303, 2010.
- [80] A. M. Knight, A. Stangassinger, and M. A. Duncan. Photoionization spectroscopy of Au-Ar. *Chem. Phys. Lett.*, 132 :265–271, 1997.
- [81] M. P. Lara-Castells, A. O. Mitrushchenkov, and H. Stoll. Combining density functional and incremental post-Hartree-Fock approaches for van der Waals dominated adsorbate-surface interactions : Ag₂/graphene. *J. Chem. Phys.*, 143 :102804, 2015.
- [82] JCPDS-international center for diffraction data.
- [83] V. Zólyomi, L. Vitos, S. K. Kwon, and J. Kollár. Surface relaxation and stress for 5d transition metals. *J. Phys. : Condens. Matter*, 21 :095007, 2009.

- [84] R. J. Nichols, T. Nouar, C. A. Lucas, W. Hais, and W. A. Hofer. Surface relaxation and surface stress of Au (111). *Surf. Sci.*, 513 :263–271, 2002.
- [85] L. Guan, X. Li, Q. Li, J. Guo, L. Jin, Q. Zhao, and B. Liu. Relaxation and electronic states of au(100), (110) and (111) surfaces. *Solid State Commun.*, 149 :1561–1564, 2009.
- [86] K. T. Tang and J. P. Toennies. Recalculation of physisorption potentials of rare gases on noble metals. *Surf. Sci. Lett.*, 279 :L203–L206, 1992.
- [87] L. W. Bruch. Theory of physisorption interactions. *Surf. Sci.*, 125 :194–217, 1983.
- [88] D. L. Chen, W. A. Al-Saidi, and J. K. Johnson. The role of van der Waals interactions in the adsorption of noble gases on metal surfaces. *J. Phys. : Condens. Matter*, 24 :424211, 2012.
- [89] D. C. Sorescu, E. F. C. Byrd, B. M. Rice, and K. D. Jordan. Assessing the performances of dispersion-corrected density functional methods for predicting the crystallographic properties of high nitrogen energetic salts. *J. Chem. Theory Comput.*, 10 :4982–4994, 2014.
- [90] R. D. Diehl, Th. Seyller, M. Caragiu, G. S. Leatherman, N. Ferralis, K. Pussi, P. Kaukasoina, and M. Lindroos. The adsorption sites of rare gases on metallix surfaces : a review. *J. Phys. Condens. Matter*, 16 :S2839–S2862, 2004.
- [91] E Voloshina. Local correlation method for metals : Benchmarks for surface and adsorption energies. *Phys. Rev. B.*, 85 :045444, 2012.
- [92] H. Stoll. On the correlation-energy of graphite. *J. Chem. Phys.*, 97 :8448–8454, 1994.
- [93] Y. Kimura, Y. Qi, T. Cagin, and W. A. Goddard III. The quantum sutton-chen many-body potential for properties of fcc metals. *MRS Symposium Ser.*, 554 :43–48, 1999.
- [94] M. S. Daw, S. M. Foiles, and M. I. Baskes. The embedded-atom method : a review of theory and applications. *Mat. Sci. Rep.*, 9 :251–310, 1993.
- [95] G. Grochola, S. P. Russo, and I. K. Snook. On fitting a gold embedded atom method potential using the force matching method. *J. Chem. Phys.*, 123 :204719, 2005.

- [96] B. J. Lee, J. H. Shim, and M. I. Baskes. Semiempirical atomic potentials for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Al, and Pb based on first and second nearest-neighbor modified embedded atom method. *Phys. Rev. B*, 68 :144112, 2003.
- [97] H. Heinz, R. A. Vaia, B. L. Farmer, and R. R. Naik. Accurate simulation of surfaces and interfaces of face-centered cubic metals using 12-6 and 9-6 Lennard-Jones potentials. *J. Phys. Chem. C*, 112 :17281–17290, 2008.
- [98] M. P. Lara-Castells, H. Stoll, B. Civalleri, M. Causá, E. Voloshina, A. O. Mitrushchenkov, and M. Pí. A periodic dlDF + incremental D*as approach for the dispersionless and dispersion-accounting time-resolved dynamics of ^4He nanodroplets on surfaces : Application to ^4He graphene. *J. Chem. Phys. Communication.*, 141 :151102, 2014.
- [99] M. P. Lara-Castells, N. F. Aguirre, H. Stoll, A. O. Mitrushchenkov, D. Mateo, and M. Pí. Unraveling the ^4He droplet-mediated soft-landing from *ab initio*-assisted and time resolved density functional simulations : $\text{Au}@^4\text{He}_{300}/\text{TiO}_2(110)$. *J. Chem. Phys. Communication.*, 142 :131101, 2015.
- [100] D. E. Woon and T. H. Dunning Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. the atoms aluminum through argon. *J. Chem. Phys.*, 98 :1358–1371, 1993.
- [101] R. Hatz, M. Korpinen, V. Hänninen, and L. Halonen. Characterization of the dispersion interactions and an *ab initio* study of van der Waals potential energy parameters for coinage metal clusters. *J. Phys. Chem. A.*, 116 :11685–11693, 2012.
- [102] K. Tonigold and A. Groß. Adsorption of small aromatic molecules on the (111) surfaces of noble metals : A density functional theory study with semiempirical corrections for dispersion effects. *J. Chem. Phys.*, 132 :224701, 2010.
- [103] J. Senekowitsch. *The NUMEROV method*. PhD thesis, Johan Wolfgang Goethe Universität, Frankfurt-am-Main, Germany, 1985.
- [104] R. Hatz, V. Hänninen, and L. Halonen. Dispersion interactions in small zinc, cadmium, and mercury clusters. *J. Phys. Chem. A.*, 118 :5734–5740, 2014.
- [105] R. Hatz, V. Hänninen, and L. Halonen. Pair-potential approach to accurate dispersion energies between group 12 (Zn, Cd, Hg) clusters. *J. Phys. Chem. A.*, 118 :12274–12279, 2014.

- [106] T.N. Olney, N.M. Cann, G. Cooper, and C.E. Brion. Absolute scale determination for photoabsorption spectra and the calculation of molecular properties using dipole sum-rules. *Chem. Phys.*, 223 :59–98, 1997.
- [107] G. Karniadakis, A. Beskok, and N. Aluru. *Microflows and Nanoflows : Fundamentals and Simulation*. Springer, New York, 2005. Springer, 2005.
- [108] Q. D. To, C. Léonard, and G. Lauriat. Free-path distribution and knudsen-layer modeling for gaseous flows in the transition regime. *Phys. Rev. E*, 91 :023015, 2015.
- [109] J. C. Maxwell. On stresses in rarefied gases arising from inequalities of temperature. *Philos. T. Roy. Soc.*, 170 :231–256, 1879.
- [110] G. E. Karniadakis and A. Beskok. *Micro Flows : Fundamentals and Simulations*. Springer, 2002.
- [111] C. Cercignani. *The Boltzmann Equation and its Applications*. Springer-Verlag, 1988.
- [112] J. E. Lennard-Jones. On the determination of molecular fields. II. from the equation of state of a gas. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 106 :463–477, 1924.
- [113] F. Ercolessi, E. Tosatti, and M. Parinello. Au (100) surface reconstruction. *Phys. Rev. Lett.*, 57 :719–722, 1986.
- [114] F. Ercolessi, M. Parinello, and E. Tosatti. Simulation of gold in the glue model. *Phil. Mag. A*, 58 :213–226, 1988.
- [115] M. W. Finnis and J. E. Sinclair. A simple empirical n-body potential for transition metals. *Phil. Mag. A*, 50 :45–55, 1984.
- [116] R. P. Gupta. Lattice relaxation at a metal surface. *Phys. Rev. B*, 23 :6265–6270, 1981.
- [117] F. Cleri and V. Rosato. Tight-binding potentials for transition metals and alloys. *Phys. Rev. B*, 48 :22–33, 1993.
- [118] A. P. Sutton and J. Chen. Longue range Finnis-Sinclair potentials. *Philos. Mag. Lett.*, 61 :139–146, 1990.
- [119] A. Voter. Los alamos unclassified technical report no la-ur 93-3901, 1993.
- [120] M. I. Baskes. Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities. *Phys. Rev. B*, 46 :2727–2742, 1992.

- [121] J. Cai and Y. Y. Ye. Simple analytical embedded-atom-potential model including a long-range force for fcc metals and their alloys. *Phys. Rev. B*, 54 :8398–8410, 1996.
- [122] Y. Park. *Predicting the Thermodynamic Properties of Gold Nanoparticles using Different Force Fields*. PhD thesis, University of Akron, 2010.
- [123] W. B. Pearson. *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*. Pergamon, Oxford, 1967.
- [124] G. Simmons and H. Wang. *Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregate Properties : A Handbook, 1st and 2nd ed.* MIT Press : Cambridge, MA, 1971.
- [125] W. R. Tyson and W. A. Miller. Surface free energies of solid metals : Estimation from liquid surface tension measurements. *Surf. Sci.*, 62 :267–276, 1977.
- [126] V. Vitek. Pair potentials in atomistic computer simulations. *MRS Bulletin*, February :20–23, 1996.
- [127] E. D. Knechtel and W. C. Pitss. Experimental momentum accommodation on metal surfaces of ions near and above earth-satellite speeds. In *Rarefied gas dynamics : Proceedings of the sixth international symposium on rarefied gas dynamics*, pages 1257–1266, New York, 1969.
- [128] D. H. Gabis, S. K. Loyalka, and T. S. Storvick. Measurements of the tangential momentum accommodation coefficient in the transition flow regime with a spinning rotor gauge. *J. Vac. Sci. Techno. A*, 14 :2592–2598, 1996.
- [129] J. A. Bentz, R. V. Tompson, and S. K. Loyalka. Velocity slipcoefficients, gas and tangential momentum accommodation coefficients using a modifiedspinning rotor gauge. *J. Vac. Sci. Techno. A*, 19 :317–324, 2001.
- [130] G. Cosma, J. K. Fremerey, B. Lindenau, G. Messer, and P. Rohl. Calibrating of spinning rotor gas friction gauge against a fundamental vacuum pressure standard. *J. Vac. Sci. Techno. A*, 17 :642–644, 1980.
- [131] T. Ewart, P. Perrier, I. A. Graur, and J. G. M’eoians. Tangential momentum accommodation in microtube. *Microfluid and Nanofluid*, 3 :689–695, 2007.

- [132] E. B. Arkilic, K. S. Breuer, and M. A. Schmidt. Mass flow and tangential momentum accommodation in silicon micromachined channels. *Fluid mechanics*, 437 :29–43, 2001.
- [133] T. Ewart, P. Perrier, I. A. Graur, and J. G. M³eolans. Mass flow rate measurements in microchannel, from hydrodynamic to near free molecular regimes. *Fluid mechanics*, 584 :337–356, 2007.
- [134] M. Hadj Nacer. *Tangential Momentum Accommodation Coefficient in Microchannels with Different Surface Materials (measurements and simulations)*. PhD thesis, Université d’Aix Marseille, 2012.
- [135] F. Sharipov and V. Seleznev. Data on internal rarefied gas flows. *J. Phys. Chem.*, 27 :657–706, 1998.
- [136] T. Tung Pham, Q. D. To, G. Lauriat, C. Léonard, and V. H. Vo. Effects of surface morphology and anisotropy on the tangential momentum accommodation coefficient between Pt(100) and Ar. *Phys. Rev. E*, 86 :051201, 2012.
- [137] B.-Y. Cao, J. Sun, M. Chen, and Z.-Y. Guo. Molecular momentum transport at fluid-solid interfaces in MEMS/NEMS : a review. *Int. Mol. Sci.*, 10 :4638–4706, 2009.
- [138] R. Grenier, Q. D. To, M. P. Lara-Castells, and C. Léonard. Argon interaction with gold surfaces : Ab initio-assisted determination of pair Ar-Au potentials for molecular dynamics simulations. *J. Phys. Chem A.*, 119 :6897–6908, 2015.
- [139] Y. Ono, T. Taketsugu, and T. Noro. High-temperature thermal expansion of platinum, tantalum, molybdenum, and tungsten measured by x-ray diffraction. *J. Chem. Phys.*, 123 :204321, 2005.
- [140] Y. Waseda, K. Hirata, and M. Ohtani. High-temperature thermal expansion of platinum, tantalum, molybdenum, and tungsten measured by x-ray diffraction. *High. Temp.-High Pressures*, 7 :221–226, 1975.
- [141] M. Head-Gordon, C.T. Tully, J.C. and Rettner, C.B. Mullins, and D.J. Auerbach. On the nature of trapping and desorption at high surface temperatures. Theory and experiments for the Ar-Pt(111) system. *J. Chem. Phys.*, 94 :1516–1527, 1991.

Annexe A

La diatomique ArPt

L'état électronique fondamental du platine est $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^9 6s^1(^3D)$ et le premier état électronique excité est $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^{10} 6s^0(^1S)$. Pour la diatomique, l'état électronique fondamental dans la région moléculaire est un état $^1\Sigma^+$ qui à la dissociation devient $\text{Pt}(^1S)+\text{Ar}(^1S)$. L'état croise des états triplet ($^3\Sigma^+$, $^3\Pi$, $^3\Delta$) à 2.6 Å [139] qui vont vers la limite de dissociation $\text{Pt}(^3D) + \text{Ar}(^1S)$ situé 10 kcal.mol⁻¹. Cette situation peut être problématique comme nous allons le voir par la suite.

De la même manière que pour ArAu, l'énergie potentielle de la diatomique ArPt a été déterminée. La méthode CCSD(T) a été utilisée et avec les bases aug-cc-pVnZ, aug-cc-pwCVnZ pour l'argon et aug-cc-pVnZ-PP, aug-cc-pwCVnZ-PP pour le platine avec n=2,3,4,5 similaires à celles utilisées pour ArAu. La limite de la base complète a aussi été estimée. Les électrons de cœur de l'atome de platine ont été remplacés par le pseudopotentiel relativiste à 60 électrons, ECP60MDF. Les 18 électrons restant du platine qui occupent les orbitales atomiques 5s, 5p, 5d, et 6s sont d'écrits par la base de valence associée. Les orbitales 1s, 2s et 2p de l'atome d'argon sont gelées dans l'espace de cœur tandis que les 26 autres sont corrélés dans les orbitales 5s, 5p, 5d, 6s de l'atome d'argon et les orbitales de valence 3s et 3p de l'argon. Les énergies d'interaction ont été corrigées par la méthode counterpoise (CP). Les courbes d'énergie potentielle obtenues sont disponibles dans la Figure A.1. L'énergie potentiel des diatomiques a été fitté par la fonction (5.2), les paramètres se trouvant dans le Tableau A.1.

FIGURE A.1 – Courbes d'énergie potentielle de la diatomique ArPt obtenues par la méthode CCSD(T) et différentes bases. L'énergie issue de l'extrapolation de la base à l'infini est également présentée.

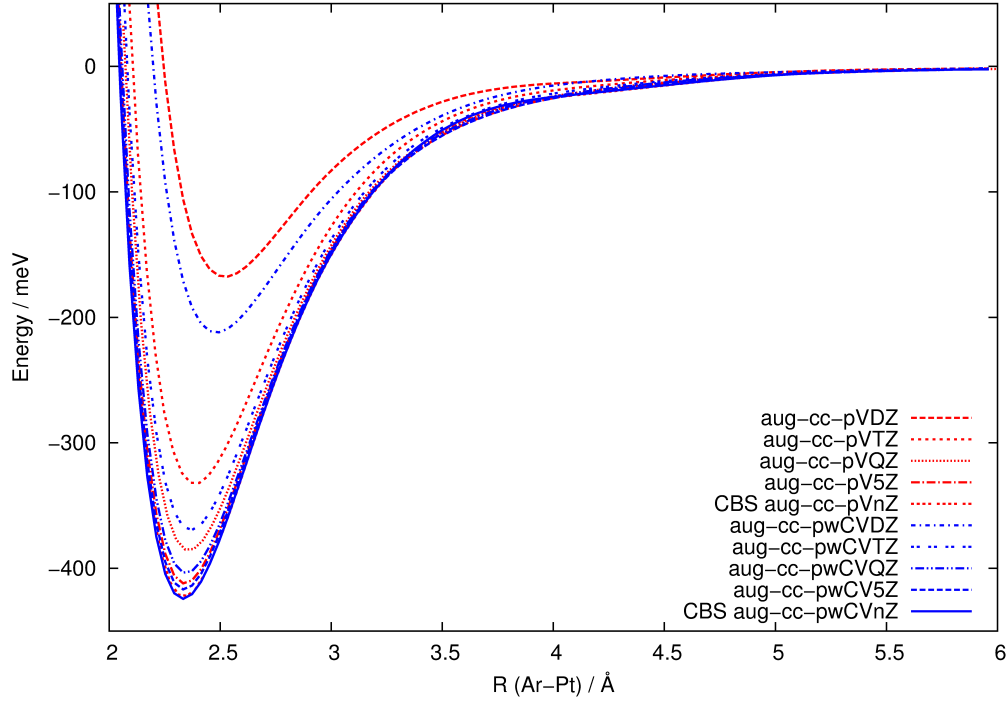


TABLE A.1 – Paramètres des potentiels d'interaction de la molécule diatomique ArPt calculés par la méthode CCSD(T)/aug-cc-pwCVnZ CBS et fittés par l'équation (5.2) et les paramètre de Ono *et al.* [139].

Méthode	D_e (meV)	r_{eq} (Å)	v_0 ($\times 10^6$ meV)	α (\AA^{-1})
CCSD(T)/ CBS	429.312	2.328	86.8944	4.89
CCSD(T) [139]	314.39	2.383		
Méthode	C_6 (meV. \AA^6)	C_8 ($\times 10^6$ meV. \AA^8)	β (\AA^{-1})	RMS (meV)
CCSD(T)/ CBS	5194.21	1.19938	9.00	2.091

De la même manière que pour ArAu, nous avons essayé la courbe d'énergie potentielle de l'état fondamental de ArPt avec le code VASP. Mais il n'a pas été possible de déterminer correctement l'énergie de dissociation du fait des croisements de l'état fondamental de ArPt et les triplets $^3\Sigma^+$, $^3\Pi$ et $^3\Delta$. En effet la base PAW

du platine disponible dans le code VASP est construite de manière exclusive sur l'état électronique fondamental du platine. Les orbitales 6s et 5d sont pratiquement dégénérées amenant donc une instabilité à l'énergie de dissociation de la diatomique.

Ar-Pt(111)

Bien que la détermination du potentiel d'interaction ArPt avec le code VASP ne converge pas, l'énergie potentiel d'interaction de l'argon avec une surface de platine (111) ne souffre pas du problème induit par la base PAW pour la diatomique. La stratégie employé pour ArAu avec le code VASP à été employé sur Ar-Pt(111). Les fonctionnelles PBE, PBEsol, PBE-D2 et vdW-optB86b ont été utilisées pour déterminer le potentiel d'interaction global d'un atome d'argon sur une surface de platine (111) sur le site remarquable *atop*. Les calculs ont été réalisés sur une petite cellule 2x2 à 3 couches avec le paramètre de maille expérimental à 3.93 Å [140] avec un vide de 25 Å dans la direction z . Le cut-off est fixé à 266 eV, la grille d'intégration 8x8x1 et la méthode de smearing Methfessel-Paxton avec $\sigma = 0.01$ eV. La base utilisée est la base PAW pour le platine fournie dans VASP. Les courbes d'énergies résultantes se trouve sur la Figure A.2. Les potentiel sont fittés par l'équation (6.1) et les paramètres des fits se trouvent dans le Tableau A.2.

Résumé

Dans le contexte des écoulements micro- et nano-fluidiques, ce travail porte sur l'étude des interactions à l'interface entre des flux de gaz rares et des surfaces métalliques via une approche de modélisation multi-physiques et multi-échelle. Elle se concentre tout particulièrement sur l'interaction entre l'argon et une surface d'or. Pour ce faire la modélisation a été effectuée en deux étapes, une première partie utilisant la mécanique quantique à l'échelle atomique et une deuxième partie de dynamique moléculaire à l'échelle nanométrique.

La première partie est consacrée à l'obtention de potentiels d'interaction entre un atome d'argon et les atomes d'or de la surface par des méthodes de calculs théoriques basés sur la DFT comportant des effets à longues distances. Deux approches, donnant des résultats comparables, ont été utilisées : la première est liée à la description périodique de la surface d'or par un modèle basé sur la description des électrons par des ondes planes alors que la seconde permet de récupérer séparément les parties répulsives et attractives de l'interaction d'un atome d'argon avec un petit cluster d'or. Ces potentiels d'interactions ont été décomposés en potentiels de paires Ar-Au utilisables par des simulations de dynamique moléculaire. Ces simulations ont consisté en la projection d'atomes d'argon sur des surfaces d'or 'parfaites' dites lisses ou des surfaces rugueuses plus représentatives de la technologie actuelle. L'analyse statistique des vitesses réfléchies permet de déterminer le coefficient d'accommodation tangentiel de l'argon sur des surfaces d'or. Ce coefficient est la traduction du phénomène de glissement qui peut ainsi être modélisé dans une description plus macroscopique de l'écoulement d'un gaz dans une micro-conduite. L'approche multi-physique utilisée dans ce travail a permis la détermination numérique de coefficients d'accommodations tangentiels très précis et comparables à l'expérience pour le couple argon-or, et doit pouvoir être appliquée à d'autres couples.

Abstract

In the context of micro- and nano-flows, this work concentrates on the study of interactions at the interface of noble gas and metal surfaces by a multi-physics and multiscale model. Particularly, the interaction of an argon atom with a gold surface is the focus of the study. The work has been made in two steps : the first one occurred at the atomic scale in which Quantum Mechanics is employed and the second one at the nanoscale with the use of Molecular Dynamics.

The first part of the work was devoted to the determination of interaction potentials between an argon atom and gold atoms from the surface by DFT calculation methods comporting long range effects. Two approaches, leading similar results, have been used : the first one is linked to a periodic description of the gold surface where electrons are defined by plane waves, the second one gives independently repulsive and attractive parts of the interaction of an argon atom with a small gold cluster. Those interaction potentials are then decomposed in pair potentials suitable for Molecular Dynamics simulations. These last ones consisted in multiple times projecting argon atoms on smooth or rough gold surfaces (which are more representative of the roughness of actual technologies). The statistical analysis of the reflected velocities yielded the tangential momentum accommodation (TMAC) coefficient of argon on gold surfaces. This coefficient is the transcription of slip phenomena which occur at the interface, and it can then be used in nano-flow simulations. The multi-physics approach of the thesis gives accurate TMAC values which are comparable to experiments. The accounted method could then be applied to other noble gas metal surface couples.